

**Funktionalisierte siliciumstereogene Organosilane:
Von der Entwicklung einer asymmetrischen Synthesestrategie
zu einem mechanistischen Modell der Stereokontrolle**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Jonathan Orphéo Bauer
aus Augsburg

Dortmund 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 11. Juli 2014.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann (Technische Universität Dortmund)
2. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Christmann (Freie Universität Berlin)
3. Gutachter: Prof. Dr. David Scheschkewitz (Universität des Saarlandes)

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Mathias Christmann

Vorsitzende der Prüfungskommission: Prof. Dr. Susanne Brakmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 12. September 2014

Doktorurkunde ausgehändigt am

„In dir muss brennen, was du in anderen entzünden willst.“

(Hl. Augustinus von Hippo, 354–430)

**Meinen Eltern Karl und Gertrude Veronika
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2010 bis Juni 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Ganz besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater *Herrn Professor Dr. Carsten Strohmann* für den uneingeschränkten wissenschaftlichen Freiraum bei der Bearbeitung dieses spannenden Themas. Ich danke Dir für Dein entgegengebrachtes Vertrauen, Deine immerwährende Unterstützung und Dein stets offenes Ohr bei Fragen und Problemen aller Art. Auch danke ich für die großartige Möglichkeit, an zahlreichen internationalen Konferenzen auf einigen Kontinenten dieser Erde teilzunehmen; die vielen Eindrücke und Begegnungen mit faszinierenden Persönlichkeiten werden mir immer in guter Erinnerung bleiben und waren eine unschätzbare Bereicherung in dieser jungen Phase meiner wissenschaftlichen Prägung.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich herzlich für die schöne Zeit und all ihre Unterstützung danken, besonders meinem Büro- und Laborkollegen *Stephan Koller* für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, die vielen wertvollen Ratschläge bei quantenchemischen Rechnungen, die bereichernden mechanistischen Diskussionen und für so manchen beflügelnden, wissenschaftlichen Gedankenaustausch. Ganz lieb gedankt sei *Ulrike Kroesen* („Ulrike, wie schaut`s aus? Teele, Kaffeele?“), *Georgina Quentin*, *Patricia Steffen* und *Michaela Schulte* für die wohlthuenden Pausen und netten Unterhaltungen, auch einfach mal so zwischendurch, und *Christopher Golz* und *Dr. Jörg Swatschek* für so manches interessantes wissenschaftliches oder Freitag-Nachmittag-Gespräch.

Gedankt sei der NMR-Abteilung unter *Herrn Dr. Wolf Hiller* für die Anfertigung unzähliger NMR-Spektren sowie *Herrn Markus Hüffner* für die vielen Elementaranalysen.

Professor Dr. Bernhard Lippert und *Dr. Gabriele Trötscher-Kaus* danke ich für ihre Anteilnahme an meiner Arbeit und die vielen hilfreichen Gespräche auf dem Weg vom und zum Büro. Ich danke außerdem den Arbeitsgruppen um *Professor Dr. Herbert Waldmann*, *Professor Dr. Michael Spittler*, *Professor Dr. Mathias Christmann* und *Professor Dr. Michael Knorr* für die vielen kristallinen Proben und die fruchtbare Zusammenarbeit bei der röntgenkristallographischen Strukturaufklärung.

Desweiteren danke ich dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Chemiefonds-Stipendium und dem *Elitenetzwerk Bayern* für die hervorragenden wissenschaftlichen Förderprogramme während meiner Promotionszeit. Der *Wacker Chemie AG* danke ich für die großzügige Bereitstellung spezieller Chemikalien und der *Deutschen Lufthansa AG* dafür, dass sie mich über die Jahre hinweg stets sicher, zuverlässig und zur vollsten Zufriedenheit in die Heimat und die Ferne befördert hat.

An meinen Doktorgroßvater *Professor Dr. Reinhold Tacke* ergeht ein herzliches Dankeschön für die vielen wohlwollenden Worte auf den Silicium-Konferenzen.

Professor Dr. Robert Huber sei herzlich gedankt für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und meinem Werdegang, die vielen hilfreichen Ratschläge und interessanten, begeisternden Gespräche, die mir oft einen ganz neuen Blick für die Wunder der Natur eröffneten.

Dr. Günter Hermann sei an dieser Stelle für die vor vielen Jahren überreichte, noch immer hoch geschätzte und gut verwahrte „Inspiration für die Zukunft“ gedankt.

Benjamin Graf („Und? ... Sonst so?“) danke ich für die Freundschaft seit unserer frühesten Zeit in St. Stephan und dafür, dass sich unsere Wege nie getrennt haben. Mögen sich noch viele Gelegenheiten des freudigen Wiedersehens bei einem Glas kühlen „Augustiner“ des besten Jahrgangs ergeben. Auch bleiben mir die vielen Abende unserer Münchener Runde unvergesslich. *Julian Memmel* („Der Laie meint ja...“) sei dabei besonders für die herzliche, gastfreundliche Beherbergung gedankt. *Benedikt Reimann* („Beethoven, Klavierkonzert Nr....“) und *Franziska Herrmann* („Mei Franz, wie schön augschburgerisch du redesch!“) danke ich für ihre treue Wegbegleitung über die Jahre der räumlichen Trennung, ebenso *Michael Etzel*, *Felix Hägele* und *Maximilian Lika* für die alljährlichen spontanen und heiteren Zusammenkünfte im schönen Augsburg, wie in alten Zeiten. *Maximilian Hornung* danke ich, dass uns doch ab und zu ein Wiedersehen gelingt, wenn auch nur kurz, in und um den Konzertsaal herum.

Meinen Großeltern *Heinz und Franziska Franke* danke ich für ihre liebe Unterstützung über all die vielen und schönen Jahre. Eure Freude und Kraft, mit der Ihr jeden Tag begeht, und die vielen einzigartigen Gespräche über Gott und die Welt werden mir immer in Erinnerung bleiben. Meinen beiden Brüdern *Gabriel Antonius* („Die rot markierten Stellen werden dann alle noch eingefügt...“) und *Simeon Orlando* („Fliegerei und Wissenschaft sind halt einfach herrlich!“) danke ich für den festen Zusammenhalt in unserer Familie. Wie gut, zu wissen, dass Ihr da seid. Ich freue mich immer, Euch wiederzusehen. Alles Liebe und Gute Euch und Euren Lieben auf allen Euren Wegen!

Der größte Dank gebührt meinen *Eltern Karl und Gertrude Veronika Bauer*. Ja, es ist ein großes Geschenk, Euch als Eltern zu haben. Gott sei es gedankt, Dich, meinen lieben Vater, wieder in die Arme schließen zu können und Dich glücklich zu sehen („Mögest Du bei jedem Erwachen eine Stimme hören, die zu Dir spricht: Heute wird Dir was Gutes widerfahren.“, Irischer Segenswunsch). Ihr gabt mir alles Wichtige mit auf den Weg, gabt mir Ruhe und Halt in allen Lagen; ohne Euch wäre ich nicht das, was ich bin. Ich danke Euch von Herzen für Eure Liebe und wünsche Euch beiden Kraft, Geduld und viele wunderbare Momente in Eurem gemeinsamen, neu geschätzten Leben.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht

- 1) *Von einem α -funktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Silan zu einem monomeren tetrakoordinierten tBuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität: J. O. Bauer, C. Strohmann, Angew. Chem. **2014**, 126, 8306-8310.*
*From an α -Functionalized Silicon-Stereogenic N,O-Silane to a Monomeric and Tetracoordinate tBuLi Adduct with Lithium-Centered Chirality: J. O. Bauer, C. Strohmann, Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 8167-8171.*
- 2) *Stereoselektive Synthese siliciumstereogener Aminomethoxysilane: Ein einfacher Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Siloxanen: J. O. Bauer, C. Strohmann, Angew. Chem. **2014**, 126, 738-742.*
*Stereoselective Synthesis of Silicon-Stereogenic Aminomethoxysilanes: Easy Access to Highly Enantiomerically Enriched Siloxanes: J. O. Bauer, C. Strohmann, Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 720-724.*
- 3) *One-Step Conversion of Methoxysilanes to Aminosilanes: A Convenient Synthetic Strategy to N,O-Functionalised Organosilanes: J. O. Bauer, C. Strohmann, Chem. Commun. **2012**, 48, 7212-7214.*

Die Lizenzen zur Verwendung von Text- und Bildmaterial aus den genannten Veröffentlichungen wurden von den Verlagen zuvor eingeholt.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

[α]	spezifischer optischer Drehwert
Ac	Acetyl
Äquiv.	Äquivalent
Ar, ar	Aryl
a <i>R</i>	<i>R</i> -konfigurierte chirale Achse
a <i>S</i>	<i>S</i> -konfigurierte chirale Achse
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
BPR	Berry-Pseudorotation
brs	breites Singulett
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid
Bz	Benzyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>s</i> Bu	<i>sec</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
°C	Grad Celsius
<i>c</i>	Probenkonzentration in [g/100 ml]
ca.	circa
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
cod	Cycloocta-1,5-dien
coe	Cycloocten
COSY	Correlation Spectroscopy (Korrelationsspektroskopie)
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
<i>d</i>	Küvettenlänge
δ	Chemische Verschiebung
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
de	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theorie (Dichtefunktionaltheorie)
D _{maj}	Hauptmengendiastereomer
DMF	Dimethylformamid
D _{min}	Mindermengendiastereomer
<i>Do</i>	koordinierende funktionelle Gruppe

d.r.	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
dvds	1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan
<i>E</i>	Energie
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI-MS	Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie
El	Elektrophil
<i>ent</i>	enantiomer
equiv.	equivalent (Äquivalent)
e.r.	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
ESI(+)-MS	Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. <i>et alia</i> : und andere (Personen)
Et ₂ O	Diethylether
FG	Funktionelle Gruppe
gbS	geschwindigkeitsbestimmender Schritt
GC	Gaschromatographie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
inv	Inversion
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ⁿ J _{XY}	Kopplung <i>J</i> des Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y
Kap.	Kapitel
kat.	katalytisch
<i>l</i>	like (relativer Stereodeskriptor)
Lit.	Literatur
M	Molar [mol·l ⁻¹]
m	Multipllett
<i>M</i> ⁺	Molekülion
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Molekularsieb
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
Np	Naphthyl
Nr(n).	Nummer(n)
Nu	Nucleophil

PCM	Polarizable Continuum Model (polarisierbares Kontinuummodell)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
q	Quartett
R	Organyl
<i>rac</i>	racemisch
<i>R</i> _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
<i>R</i> _X	<i>R</i> -konfiguriertes stereogenes Zentrum am Element X
s	Singulett
SCF	Self-Consistent Field
Sdp.	Siedepunkt
sept.	Septett
SI	franz. Système international d`unites: Internationales Einheitensystem
SMP	(2 <i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin
Smp.	Schmelzpunkt
<i>S</i> _X	<i>S</i> -konfiguriertes stereogenes Zentrum am Element X
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett
TECDA	Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMCD	Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TOCSY	Total Correlated Spectroscopy
<i>t</i> _R	Retentionszeit
TS	Transition State (Übergangszustand)
tt	Triplett von Triplets
<i>u</i>	unlike (relativer Stereodeskriptor)
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
<i>vs.</i>	lat. <i>versus</i> : gegen[über]
ZPE	Zero Point Energy (nullpunktskorrigierte Energie)

Alle Einheiten, mit Ausnahme °C, wurden nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Bei der Nomenklatur von Silanen wurde stets das Silan als Grundkörper für die Namensgebung verwendet, auch

wenn diese Vorgehensweise nicht vollständig im Einklang mit den IUPAC-Richtlinien ist. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Übergangszustände wurden mit TS bezeichnet. Die Bezeichnung von energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Rechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration (*R*, *S*) nach den CIP-Regeln wurden den Verbindungen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist. Für die Deskriptoren zur Bezeichnung von zentrierter Chiralität wurde zudem das Elementsymbol des stereogenen Zentrums tiefgestellt hinzugefügt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Problemstellung.....	3
3	Aktuelle Entwicklungen in der Darstellung und Anwendung von Silanen mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren.....	6
3.1	Diastereoselektive Synthese siliciumstereogener Silane	6
3.1.1	Darstellung über substratkontrollierte diastereoselektive Substitutionen	6
3.1.2	Darstellung über einen thermodynamisch kontrollierten Epimerisierungsprozess	10
3.2	Enantioselektive Synthese siliciumstereogener Silane über eine nucleophile Substitution	12
3.3	Übergangsmetallkatalysierte, enantioselektive Synthese siliciumstereogener Silane	14
3.4	Ausgewählte Beispiele für Anwendungen siliciumstereogener Silane in der organischen Synthesechemie	19
4	Vorarbeiten zum Aufbau asymmetrisch substituierter Kohlenstoffzentren durch stereoselektive Lithiierung in α-Position zu Siliciumatomen.....	25
4.1	Mechanismen der Inversion der Konfiguration an metallierten stereogenen Kohlenstoffzentren	25
4.2	Stereoselektive α-Lithiierung von chiralen Organosilanen und stereochemischer Verlauf der Umsetzungen.....	27
5	Diskussion der Ergebnisse.....	31
5.1	Von Methoxysilanen zu Aminosilanen: Ein direkter Weg zu gemischten N,O-funktionalisierten Organosilanen	31
5.1.1	Einstufensynthese von Aminomethoxysilanen	31
5.1.2	Thermodynamische Betrachtung der direkten Methoxy/Amino-Substitution	33
5.2	Chemoselektivität der Umsetzungen von Aminomethoxysilanen mit carbanionischen Nucleophilen und Hydroxyfunktionen	36
5.2.1	Reaktivität gegenüber Organolithiumreagenzien	36
5.2.2	Von Aminomethoxysilanen zu Siloxanbausteinen mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionen	37
5.3	Eine substratkontrollierte, hoch diastereoselektive Synthese siliciumstereogener Aminomethoxysilane: Ein einfacher Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Siloxanen.....	40

5.3.1	Wichtige Vorarbeiten zur Darstellung siliciumstereogener N,O-Silane.....	40
5.3.2	Erzeugung von siliciumzentrierter Stereogenität über eine nucleophile Substitution mit lithiumorganischen Reagenzien	41
5.3.3	Stereospezifität der Umsetzungen siliciumstereogener Aminomethoxysilane mit Alkoholen und einem Silanol	46
5.4	Von einem α-funktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Liganden zu einem monomeren tetrakoordinierten <i>t</i>BuLi-Addukt mit lithium- zentrierter Chiralität	49
5.4.1	Synthese von stereochemisch reinen, aminomethylfunktionalisierten N,O-Silanen mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren	51
5.4.2	Das erste monomere tetrakoordinierte <i>t</i> BuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität.....	53
5.4.3	Stereospezifität der Umsetzung eines α -funktionalisierten, siliciumstereogenen N,O-Silans mit <i>in-situ</i> erzeugtem Benzylolithium.....	55
5.5	Intramolekularer Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff durch stereoselektive α-Lithiierung.....	59
5.6	Stereokontrolle in Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum: Isolierung eines Präsubstitutionskomplexes und ein erstes mechanistisches Modell.....	61
5.6.1	Ausarbeitung einer Modellreaktion der stereokontrollierten Substitution an Methoxysilanen	63
5.6.2	Eine hoch stereoselektive Lithiierung in α -Position zu einem silicium- stereogenen Zentrum zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des Substi- tutionsproduktes	64
5.6.3	Ein plausibler Mechanismus der diastereotop differenzierenden Substitution an einem Siliciumzentrum	66
6	Zusammenfassung.....	74
6	Summary.....	80
7	Experimenteller Teil.....	86
7.1	Arbeits- und Messtechnik.....	86
7.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik	86
7.1.2	Messtechnik	86
7.2	Quantenchemische Rechnungen.....	89
7.3	Chemische Synthesen.....	91
7.3.1	Synthese der Edukte.....	91
7.3.2	Synthese der Aminomethoxysilane 86a–g	97
7.3.3	Umsetzung der Aminomethoxysilane 86a,d,e mit Organolithiumreagenzien...	100

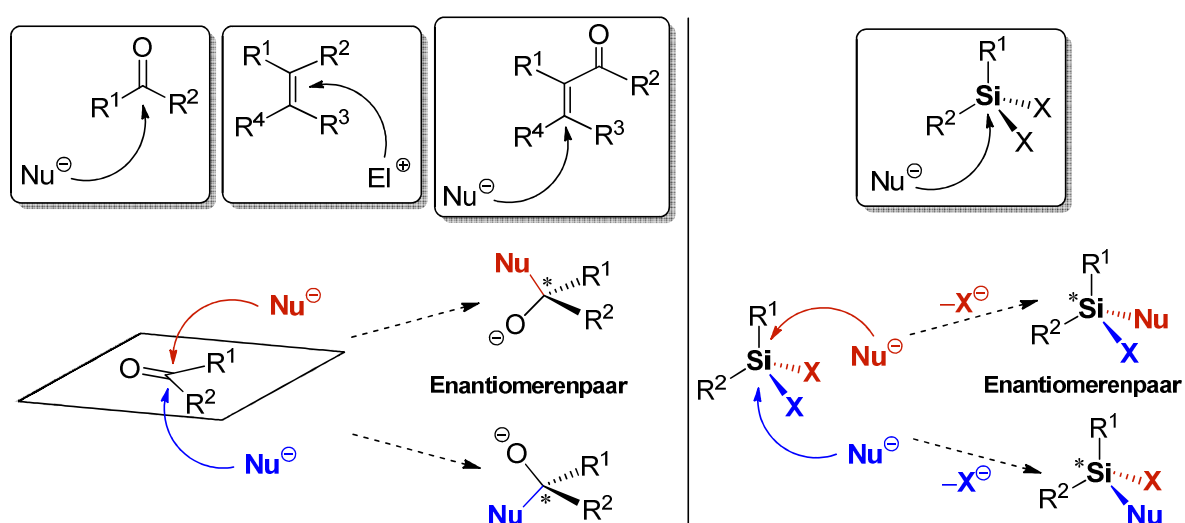
7.3.4	Synthese der chiralen Aminodimethoxysilane (S_C)- 90 –(S_C)- 93	104
7.3.5	Synthese der diastereomerenangereicherten siliciumstereogenen Amino- methoxysilane 94a–i	107
7.3.6	Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität.....	123
7.3.7	SiNR ₂ /SiOR-Transformationen.....	124
7.3.7.1	Synthese der enantiomerenangereicherten siliciumstereogenen Methoxysiloxane 88b–d	124
7.3.7.2	Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der stereospezifischen SiNR ₂ /SiOR-Transformationen.....	128
7.3.7.3	Synthese eines achiralen (88a) und eines aminomethylfunktionalisierten racemischen Methoxysiloxans [(<i>rac</i>)- 88f]	130
7.3.7.4	Synthese des racemischen siliciumstereogenen Methoxysilanols (<i>rac</i>)- <i>tert</i> -Butylmethoxyphenylsilanol [(<i>rac</i>)- 88g]	131
7.3.8	Synthese von Dimethoxy[(2 <i>S</i>)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](pyrro- lidinomethyl)silan [(S_C)- 100]	132
7.3.9	Synthese der aminomethylfunktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Silane (S_C, S_{Si})- 101 und (S_C, R_{Si})- 102	133
7.3.10	Bestimmung der stereochemischen Homogenität von (S_C, S_{Si})- 101 aus der substratkontrollierten Synthese über eine Reagenzkontrolle der Stereo- selektivität	135
7.3.11	Aufklärung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (S_C, S_{Si})- 101 und (S_C, R_{Si})- 102	137
7.3.12	Synthese des monomeren, tetrakoordinierten lithiumstereogenen Addukts [(S_C, R_{Li}, S_{Si})- 101 ·tBuLi]	138
7.3.13	Synthese von (S_{Si})-Benzyl- <i>tert</i> -butyl[(2 <i>S</i>)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]- (pyrrolidinomethyl)silan [(S_C, S_{Si})- 103]	139
7.3.14	Eintopfsynthese von (S_C, S_{Si})- 103 über drei Stufen	140
7.3.15	Aufklärung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (S_C, S_{Si})- 103	141
7.3.16	Deuteriummarkierungsexperiment zum Nachweis einer α -Lithiierung	142
7.3.17	Synthese von (<i>rac</i>)-Methoxy[(trimethylsilyl)methyl](pyrrolidinomethyl)- (1-pyrrolidinyl)silan [(<i>rac</i>)- 104]	144
7.3.18	Synthese der α -lithiierten, dimeren Verbindung [(<i>u</i>)- 105] ₂	144
7.3.19	Synthese von (<i>rac, l, u</i>)-Methoxy[(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)methyl]- (pyrrolidinomethyl)(1-pyrrolidinyl)silan [(<i>rac, l, u</i>)- 106]	145
7.3.20	Synthese von Cyclohexyldimethoxy[(2 <i>S</i>)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]- silan [(S_C)- 108]	147
7.3.21	Synthese von (R_{Si})-Cyclohexyldimethoxy[(2 <i>S</i>)-2-(methoxymethyl)-1-pyrroli- dinyll][(trimethylsilyl)methyl]silan [(S_C, R_{Si})- 109].....	148

7.3.22	Synthese der stereochemisch reinen α -lithiierten, dimeren Verbindung [(<i>S</i> _C , <i>S</i> _C , <i>R</i> _{Si})- 110] ₂	152
7.3.23	Reprotonierung der α -lithiierten, dimeren Spezies [(<i>S</i> _C , <i>S</i> _C , <i>R</i> _{Si})- 110] ₂ zum Nachweis der stereochemischen Homogenität der Einkristalle von [(<i>S</i> _C , <i>S</i> _C , <i>R</i> _{Si})- 110] ₂ ·C ₅ H ₁₂	153
7.3.24	Synthese des dimeren Addukts [(<i>S</i> _C)- 92 ·Me ₃ SiCH ₂ Li] ₂	155
7.4	Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	156
7.4.1	Verbindung 85a	156
7.4.2	88a und (<i>rac</i>)- 88b	158
7.4.3	(<i>S</i> _C , <i>S</i> _{Si})- 94a und (<i>S</i> _C , <i>S</i> _{Si})- 94c ·BH ₃	164
7.4.4	(<i>S</i> _{Si})- 88e ·MeI·THF	170
7.4.5	(<i>S</i> _C , <i>S</i> _{Si})- 101 ·MeI und (<i>S</i> _C , <i>R</i> _{Si})- 102 ·MeI	174
7.4.6	[(<i>S</i> _C , <i>R</i> _{Li} , <i>S</i> _{Si})- 101 ·tBuLi] und (<i>S</i> _C , <i>S</i> _{Si})- 103 ·BH ₃	178
7.4.7	[(<i>u</i>)- 105] ₂	184
7.4.8	[(<i>S</i> _C , <i>S</i> _C , <i>R</i> _{Si})- 110] ₂ ·C ₅ H ₁₂ und [(<i>S</i> _C)- 92 ·Me ₃ SiCH ₂ Li] ₂	186
8	Literaturverzeichnis	193
9	Details zu den quantenchemischen Rechnungen (Anhang auf CD)	205

1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde an eindrucksvollen präparativen Entwicklungen das hohe Potential siliciumorganischer Reagenzien für die moderne Synthesechemie ersichtlich.^[1-5] Trotz der großen Bedeutung dieser Substanzklasse, wie auch die jüngsten Beispiele auf dem Gebiet der Schutzgruppenchemie,^[6] neuer siloxanbasierter Materialien^[7] sowie der medizinischen Chemie^[8] zeigen, ist jedoch die Zahl an effizienten Zugangswegen zu siliciumstereogenen Verbindungen immer noch sehr beschränkt.^[9] Steht der Kohlenstoffchemie ein großes Repertoire an asymmetrischen Methoden und prochiralen Doppelbindungssystemen zur Verfügung und sind die Mechanismen der Erzeugung kohlenstoffzentrierter Chiralität bereits eingehend untersucht worden, so ist man in der Chemie des Siliciums im Allgemeinen auf eine Desymmetrisierung tetrakoordinierter Substrate zum Aufbau stereogener Siliciumzentren angewiesen (Schema 1.1).^[9] Die meisten bekannten Darstellungsverfahren für siliciumchirale Organosilane beschränken sich auf Verbindungen, deren Siliciumatom ausschließlich an Kohlenstoffatome gebunden ist und die somit auch keine weiteren Transformationen mehr zulassen. Angesichts des unverzichtbaren Bestandteils siliciumorganischer Reagenzien in der präparativen organischen Synthese sowie in der siloxanbasierten Polymerchemie erscheinen demgegenüber stereoselektive Zugangswege zu funktionalisierten Silanen, die weitere reaktive Silicium-Element-Bindungen für Folgereaktionen besitzen, besonders interessant. Allein Methoden zur Herstellung von Molekülen, die sowohl ein stereogenes Siliciumzentrum als auch verschiedene reaktive Silicium-Heteroatom-Bindungen für Folgereaktionen besitzen, sind nur in geringer Zahl vorhanden und verlaufen nur in seltenen Fällen unter hoher stereochemischer Kontrolle.^[10]

Unser umfangreiches Wissen zur Stereospezifität von Umsetzungen optisch reiner oder angereicherter siliciumstereogener Silane mit den verschiedensten Nucleophilen ist insbesondere den



Schema 1.1 Unterschiede in der präparativen Herangehensweise bei dem Aufbau asymmetrisch substituierter Zentren in der Chemie des Kohlenstoffs (links) und der des Siliciums (rechts).

fundierten Arbeiten von *Sommer* und Mitarbeitern seit der Mitte des 20. Jahrhunderts zu verdanken. Genaue mechanistische Vorstellungen zur Stereokontrolle während des Aufbaus eines asymmetrisch substituierten Siliciumzentrums fehlen bislang allerdings weitgehend. Es sind nicht selten komplexe dynamische Prozesse in intermediär auftretenden, höherkoordinierten Intermediaten, die eine einheitliche mechanistische Beschreibung von Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum zusätzlich noch erschweren. Eine sehr aufschlussreiche, kürzlich veröffentlichte theoretische Studie von *Couzijn*, *Lammertsma* und Mitarbeitern zu Permutationsmechanismen in fünffach koordinierten Spezies könnte zukünftig wohl zu einem besseren Verständnis von Reaktionen an schweren Hauptgruppenelementen beitragen, speziell in Bezug auf den oft nur schwer zu verfolgenden stereochemischen Verlauf derartiger Reaktionen.^[11]

Besonders in jüngerer Zeit haben sich siliciumstereogene Verbindungen immer häufiger auch als überaus hilfreiche Reagenzien für präparative Anwendungen erwiesen.^[9,10g,12,13] Sie wurden bereits erfolgreich als chirale Auxiliare in der asymmetrischen organischen Synthese eingesetzt^[10g,12] und leisteten zudem wertvolle Dienste als stereochemische Sonden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen.^[13] Die Arten der Anwendung reichen hierbei von Hydrosilylierungsreaktionen^[10i,13f,h,i] über dehydrierende Si–O-Kupplungen^[12a-d] von Hydrosilanen mit Alkoholen bis hin zu einem Einsatz in Form von chiralen siliciumbasierten Auxiliaren, die ihre stereochemische Information bereitwillig auf prochirale Carbonylverbindungen übertragen.^[10g,12a] Sogar in der Wirkstoffforschung haben Silane mit Siliciumstereogenität bereits die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt.^[14] Es kann angesichts dieser rasanten Entwicklungen auf dem Gebiet der Siliciumstereochemie daher wohl kaum bezweifelt werden, dass auch die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten für Moleküle mit siliciumzentrierter Chiralität in Zukunft weiter zunehmen wird und dies natürlich umso stärker, je kreativer die Zugangswege und vielseitiger die Funktionsmuster dieser Verbindungsklasse werden.

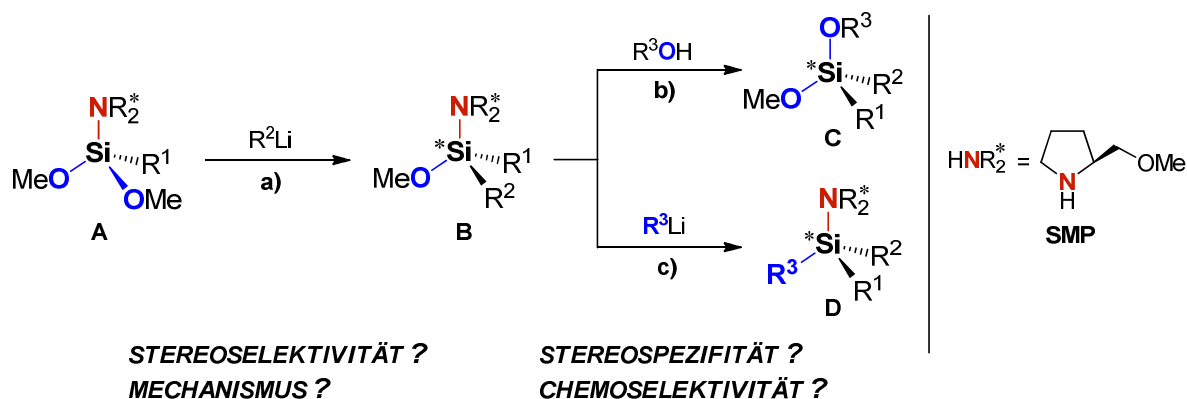
2 Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Ausarbeitung eines Synthesekonzeptes zur **stereoselektiven Darstellung funktionalisierter Organosilane**, in denen Silicium an Stickstoff- und Sauerstoffatome gebunden und selbst Träger der stereochemischen Information ist. Durch die Anwesenheit reaktiver Substituenten sollen weitere Transformation ermöglicht werden, um eine Vielzahl hochwertiger, auf Silicium basierender chiraler Synthesebausteine zur Verfügung zu stellen. Letzteres Ziel stellt **zwei wesentliche Anforderungen** an das Substituentenprofil der molekularen Vorstufen. Zum einen muss eine ausreichend große Reaktivitätsabstufung zwischen den unterschiedlichen Heteroatomfunktionen vorhanden sein, damit Folgereaktionen **chemoselektiv** verlaufen können. Zum anderen muss Sorge geleistet werden, dass bei Reaktionen, an denen das stereogene Siliciumzentrum unmittelbar beteiligt ist, der Erhalt der stereochemischen Integrität gewährleistet wird, die Umsetzungen also **stereospezifisch** verlaufen.

Der Ansatzpunkt für dieses Vorhaben ergibt sich aus den Erfolgen des chiralen, koordinierendenamins (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) als **intramolekular dirigierende Gruppe** in der stereoselektiven α -Deprotonierung von Organosilanen.^[15] Es soll daher untersucht werden, ob sich dieses Amin auch für eine chirale Induktion bei einer **nucleophilen Substitution am Siliciumzentrum** eignet. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Frage, ob das oben genannte sekundäre Amin so in geeignete Moleküle eingebaut werden kann, dass es zunächst einen effektiven **intramolekularen Chiralitätstransfer auf das Siliciumatom** im Zuge einer diastereotop differenzierenden Substitution erlaubt, zu einem späteren Zeitpunkt jedoch leicht wieder durch neue funktionelle Gruppen ersetzt werden kann. Dabei muss die dirigierende Gruppe jedoch so gebunden werden, dass sie dem die Stereochemie am Siliciumzentrum bestimmenden nucleophilen Angriff durch starke Nucleophile standhält. Zu diesem Zweck soll das chirale Auxiliar über sein Stickstoffatom direkt an Silicium gebunden werden, um so eine angemessene Beständigkeit gegenüber nucleophilen Angriffen zu gewährleisten, zugleich aber eine **leichte nachträgliche Abspaltung**^[16] zu ermöglichen. Als **geeignete Ausgangssysteme** für nucleophile Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum sollen in dieser Arbeit **Methoxysilane** verwendet werden.

Die erste Herausforderung dieser Arbeit (Kap. 5.1.1) besteht in der Entwicklung eines einfachen Verfahrens, gemeinhin als sehr stabil angesehene Silicium-Sauerstoff-Bindungen in Methoxysilanen gegen Silicium-Stickstoff-Bindungen auszutauschen, um so **auf direktem Wege zu gemischten N,O-funktionalisierten Systemen (A)** zu gelangen (Schema 2.1). Erste Hinweise für die Möglichkeit derartiger einstufiger Umwandlungen stammen von *Schmitz-DuMont*, *Wannagat* und *Ikeuchi*,^[17] wobei die thermodynamischen Ursachen dieser Reaktionen noch weitgehend unverstanden sind. Es erscheint deshalb interessant, zunächst Licht in die auf den ersten Blick **ungewöhnliche Thermodynamik** dieses metallvermittelten, einstufigen Alkoxy/Amin-Austausches zu bringen (Kap. 5.1.2). Daran anschließend soll das Substitutionsverhalten der so erzeugten Aminomethoxysilane gegenüber Organolithiumreagenzien und Hydroxy-

gruppen untersucht und somit die **Chemoselektivität der Substitutionsreaktionen** aufgeklärt werden (Kap. 5.2).



Schema 2.1 Zentrale Fragestellungen der vorliegenden Dissertation.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse soll im dritten Teil dieser Arbeit (Kap. 5.3) eine **neuartige asymmetrische Synthesestrategie** ausgearbeitet werden, welche einen Zugang zu Stickstoff-, Sauerstoff-funktionalisierten Organosilanen (**B**) mit **stereogenen Siliciumzentren** eröffnen wird (Schema 2.1). Der Aufbau des Chiralitätszentrums soll dabei über einen stereokontrollierten nucleophilen Angriff von Organolithiumreagenzien am Siliciumzentrum erfolgen (Schema 2.1, Weg **a**). Über diesen Weg soll auch versucht werden, siliciumchirale, α -aminofunktionalisierte Struktur motive aufzubauen, um diese Verbindungen dann auf ihre Eignung als **chirale N,O-Liganden mit neuartigen Koordinationseigenschaften** zu testen (Kap. 5.4). Die Kombination aus Methoxy- und Aminofunktionen bietet zudem präparativen Raum für weitere Folgereaktionen. Da sowohl an einer Transformation der Si–N- (Schema 2.1, Weg **b**) als auch der Si–O-Bindung (Schema 2.1, Weg **c**) das Siliciumstereozentrum direkt beteiligt ist, erfordert jedwede Umsetzung zugleich die **genaue Verfolgung des stereochemischen Verlaufs** am Chiralitätszentrum. An ausgewählten stereochemisch reinen beziehungsweise diastereomerenangereicherten Aminomethoxysilanen soll daher die Stereospezifität von Folgereaktionen mit hydroxyfunktionalisierten (Kap. 5.3.3) sowie mit lithiumorganischen Reagenzien (Kap. 5.4.3) untersucht werden, was stets die **Aufklärung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum** der Substitutionsprodukte (**C** und **D**) voraussetzt (Schema 2.1).

In einem weiteren Projekt (Kap. 5.5) soll untersucht werden, ob ein derart komplexes heteroatomhaltiges Substitutionsmuster, wie es in Aminomethoxysilanen mit siliciumzentrierter Chiralität vorläge, **gezielte Reaktionen in der Peripherie des siliciumchiralen Zentrums** zulässt. Dabei interessiert vor allem die Lithiierung einer aciden Methylenbrücke in vicinaler Nachbarschaft zum Siliciumatom, wodurch ein weiteres Asymmetriezentrum erzeugt würde. Verliefe ein solcher intramolekularer Chiralitätstransfer zudem stereoselektiv, ließen sich auf diese Weise **komplexe Siliciumbausteine mit unterschiedlichen Chiralitätszentren** für weitere Anwen-

dungen in der Synthese konstruieren. Die Frage nach der konfigurativen Stabilität des metallierten stereogenen Zentrums wird für dieses Vorhaben von herausragender Bedeutung sein.

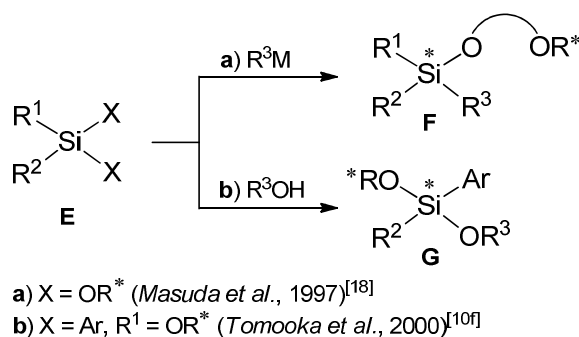
Wie bereits in der Einleitung darauf hingewiesen wurde, lassen sich in der Chemie des Siliciums, im Unterschied zur Kohlenstoffchemie, aufgrund der besonderen elektronischen Struktur von Organosilanen auch nucleophile Substitutionsreaktionen für den Aufbau eines asymmetrisch substituierten Siliciumzentrums nutzen. Da bislang keine systematischen Untersuchungen zu den Mechanismen des stereokontrollierten Aufbaus eines Siliciumchiralitätszentrums im Zuge eines diastereotop differenzierenden, nucleophilen Angriffs angestellt wurden, soll schließlich im letzten Teil dieser Arbeit (Kap. 5.6) der Versuch gewagt werden, zusammen mit **quantenchemischen Studien und erstmaligen strukturchemischen Daten eines inerten Präsubstitutionskomplexes**, der als ein plausibles Vorkoordinationsmodell einer nucleophilen, stereodifferenzierenden Substitution an einem chiralen Aminodimethoxysilan angesehen werden kann, einen **schlüssigen Mechanismus der hier neu beschriebenen diastereoselektiven Substitutionsreaktionen** (Schema 2.1, Weg **a**) zu entwickeln. Dabei interessiert insbesondere die Frage, ob der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier zugleich auch der Schritt ist, der die Stereochemie determiniert. Da Substitutionen an Siliciumatomen nicht selten mehrstufig über höherkoordinierte Intermediate verlaufen, wird daher in einer detaillierten mechanistischen Betrachtung unter Umständen auch die **Kinetik von Konfigurationsänderungen**, wie sie für trigonal-bipyramidale Spezies beobachtet werden, Berücksichtigung finden müssen.

3 Aktuelle Entwicklungen in der Darstellung und Anwendung von Silanen mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren

3.1 Diastereoselektive Synthese siliciumstereogener Silane

3.1.1 Darstellung über substratkontrollierte diastereoselektive Substitutionen

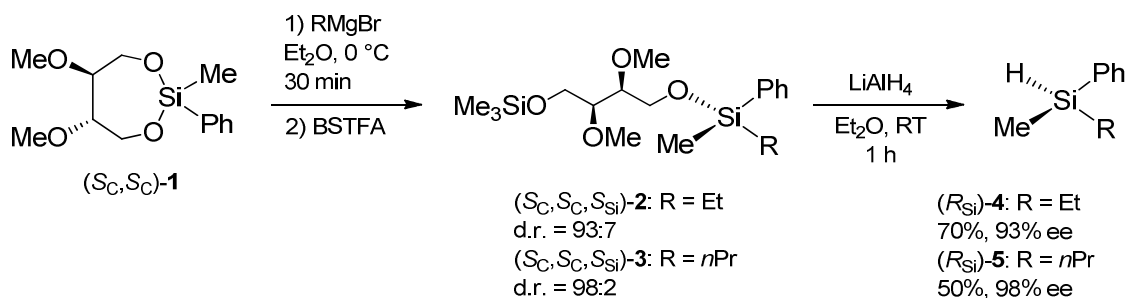
Innerhalb der Methoden zur Darstellung siliciumstereogener Silane nehmen asymmetrische Substitutionsreaktionen, die unter einer Substratkontrolle^[i] der Diastereoselektivität verlaufen, eine weit unterrepräsentierte Rolle ein. In der Literatur finden sich bislang lediglich zwei Beispiele für derartige Reaktionen (Schema 3.1).^[10f,18]



Schema 3.1 Bislang bekannte substratkontrollierte, diastereoselektive Substitutionsreaktionen (**a**, **b**) für den Aufbau asymmetrisch substituierter Siliciumzentren.

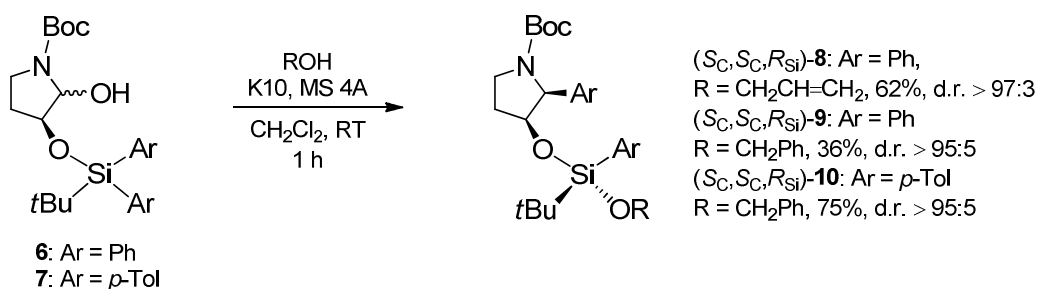
Masuda und Mitarbeiter beschrieben 1997 die erste Reaktion dieser Art an cyclischen Dialkoxysilanen (Schema 3.2).^[18] Dabei wurde eine Reihe von chiralen 1,3-Dioxa-2-silacycloalkanen unterschiedlicher Ringgröße mit Grignard-Reagenzien und Alkylolithiumverbindungen mit mäßigen bis guten Stereoselektivitäten unter Ringöffnung umgesetzt. Durch eine Folgereaktion der Trimethylsiloxyderivate der Ringöffnungsprodukte mit Lithiumaluminiumhydrid erhielt man die entsprechenden siliciumchiralen Hydrosilane mit mäßigen bis guten Ausbeuten unter der Annahme einer nahezu vollständigen Retention^[19] der Konfiguration. Die besten stereochemischen Ergebnisse wurden mit dem Dioxasilacycloheptan (S_C, S_C)-**1** bei Verwendung von Ethyl- [(R_{Si})-**4**: 70%, 93% ee] und *n*Propylmagnesiumbromid [(R_{Si})-**5**: 50%, 98% ee] erzielt. Die Bestimmung der Stereoisomerenreinheit erfolgte durch basisliniengetrennte Integration der 1H -NMR-Signale der Methoxy- beziehungsweise Trimethylsilylgruppen der jeweiligen Diastereomeren von **2** und **3** (Schema 3.2).

^[i] Unter einer substratkontrollierten diastereoselektiven Reaktion wird in dieser Arbeit gemeinhin der asymmetrische Aufbau eines stereogenen Siliciumzentrums in Verbindungen mit einer bereits im Rückgrat vorhandenen chiralen Information verstanden.



Schema 3.2 Erste substratkontrollierte diastereoselektive Substitution an von C_2 -symmetrischen Alkoholen abgeleiteten cyclischen Dialkoxysilanen.

Die zweite bislang bekannte stereoselektive Methode, die sich einer substratinduzierten Substitution bedient, beruht auf einer sehr eleganten diastereoselektiven Desymmetrisierung von Diarylsilanen und wurde im Jahr 2000 beschrieben (Schema 3.3).^[10f] Ausgehend von den chiralen siloxyfunktionalisierten cyclischen Halbaminale **6** und **7** gelang Tomooka *et al.* ein unerwarteter und hoch diastereoselektiver Aufbau von siliciumstereogenen Aryl-*tert*-butylsilanen mit zwei unterschiedlichen Alkoxyfunktionen mit Diastereoselektivitäten von bis zu $> 97:3$ [$(S_C, S_C, R_{Si})\text{-8}$] (Schema 3.3).^[ii] Unter dem Einfluss eines Alkohols wandert dabei eine der Arylgruppen *cis*-selektiv von Position 1 (Siliciumatom) zu Position 4 und erzeugt so in einem einzigen Schritt zwei definierte Chiralitätszentren, am Silicium- sowie am α -Aminokohlenstoffatom. Die absoluten Konfigurationen wurden in dieser Arbeit auf der Grundlage einer Röntgenstrukturanalyse von $(S_C, S_C, R_{Si})\text{-9}$ abgeleitet. Die Bestimmung der Diastereoselektivitäten erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Substitutionsprodukte.

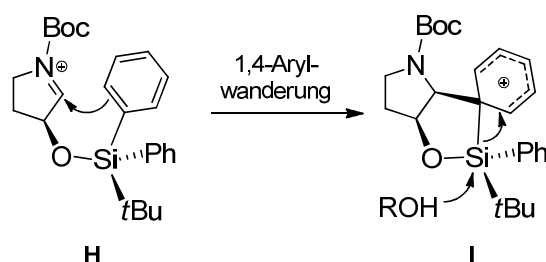


Schema 3.3 Diastereoselektive Desymmetrisierung von Diarylsilanen durch eine alkoholvermittelte [1,4]-Arylwanderung von Silicium zu Kohlenstoff.

Sehr wahrscheinlich verläuft der Mechanismus der [1,4]-Arylgruppenmigration über ein mit dem Halbaminal im Gleichgewicht stehendes N-Acyliminiumion (**H**), das in einer diastereoselektiven und stereospezifischen intramolekularen Friedel-Crafts-Reaktion einen der beiden Arylsubstitu-

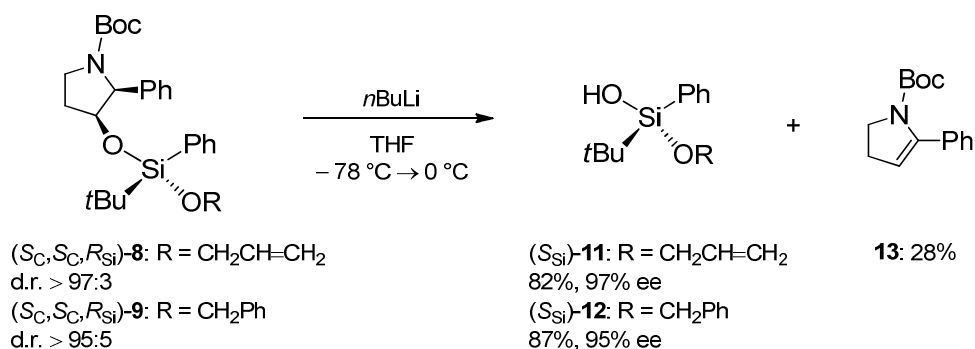
^[ii] Das Synthesekonzept wurde wenige Jahre später von der gleichen Gruppe auch erfolgreich auf siloxyfunktionalisierte cyclische Halb- und Vollacetale übertragen, unterscheidet sich jedoch konzeptionell nicht von der hier näher beschriebenen Variante.^[20]

enten angreift (Schema 3.4). Der anschließende Zerfall der β -Silylkationspezies **I** wird von einem nucleophilen Angriff eines Alkohols an das Siliciumzentrum begleitet.^[10f]



Schema 3.4 Diastereoselektive, intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung am ipso-Kohlenstoffatom als entscheidender Schritt im postulierten Mechanismus der [1,4]-Arylwanderung.

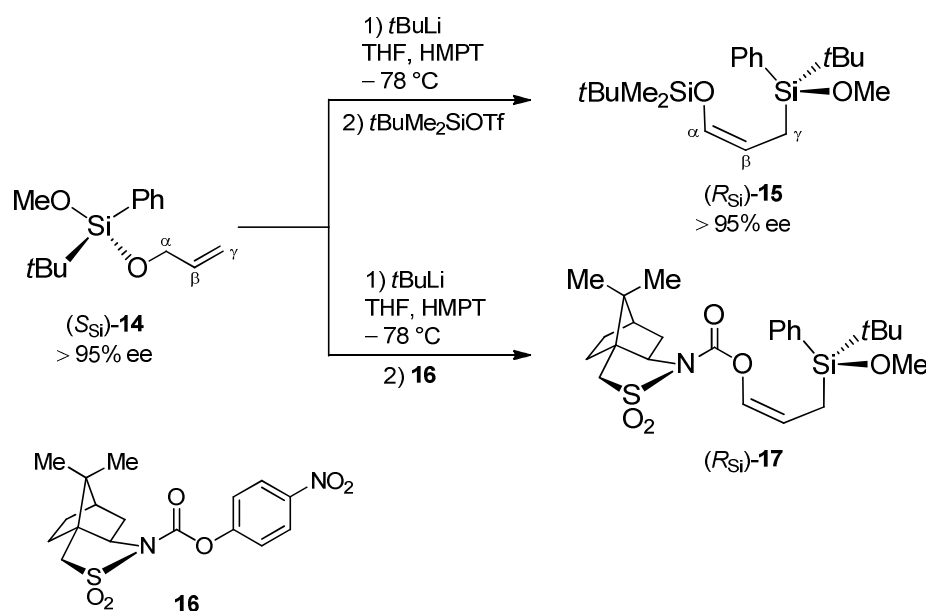
Noch eine weitere bedeutende Möglichkeit eröffnet sich aus der in Schema 3.3 beschriebenen Methode. Aus den Primärprodukten (S_C, S_C, R_{Si})-**8** und (S_C, S_C, R_{Si})-**9** der Arylgruppensubstitution am Silicium ließen sich nämlich die entsprechenden siliciumchiralen Alkoxysilanole **11** und **12** in sehr hohen Enantiomerenüberschüssen [(S_{Si})-**11**: 97% ee, (S_{Si})-**12**: 95% ee] freisetzen (Schema 3.5). *n*Butyllithium leitete hierbei eine β -Eliminierung unter Abspaltung von α -Phenyldihydropyrrol (**13**) ein. Da bei dieser Eliminierung das asymmetrisch substituierte Siliciumzentrum unangetastet bleibt, kann von einer Darstellung der Silanole^[iii] unter Erhalt der konfigurativen Einheitlichkeit ausgegangen werden. Die Enantiomerenverhältnisse von (S_{Si})-**11** und (S_{Si})-**12** wurden mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase ermittelt.^[10f]



Schema 3.5 Eine β -Eliminierung als eleganter Zugang zu funktionalisierten Silanolen unter Konfigurationserhalt am stereogenen Siliciumatom.

^[iii] Nur wenige Beispiele für die Darstellung enantiomerenangereicherter Silanole wurden bislang beschrieben. Auf die erste enantioselektive Synthese siliciumstereogener Silanole wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen.^[21] Die meisten Methoden beruhen auf Racematspaltungen mithilfe von HPLC an einer chiralen stationären Phase.^[22] Darüber hinaus finden sich in der Literatur eine kinetische Racematspaltung cyclohex-1-enylsubstituierter Silanole durch asymmetrische Sharpless-Epoxidierung^[23] sowie eine Enantiomerentrennung durch fraktionierende Kristallisation diastereomerer Salze der L(+)- beziehungsweise D(-)-Weinsäure.^[24] Über stereospezifische Sauerstoffinsertionen in Si-H-Bindungen^[25] und eine metallvermittelte Hydrolyse enantiomerenangereicherter Silane^[13a] wurde ebenfalls berichtet.

Als dieselben Autoren 2006 erstmals über eine Retro-[1,4]-Brook-Umlagerung an Allyloxysilanen berichteten, konnten sie mithilfe des hoch enantiomerenangereicherten Silans (S_{Si})-**14**, des Methoxyderivats des Allyloxysilanols (S_{Si})-**11** aus der diastereoselektiven [1,4]-Arylwanderungsreaktion (Schema 3.5), auch die Frage nach dem stereochemischen Verlauf am asymmetrisch substituierten Siliciumatom während der [1,4]-Silylverschiebung klären (Schema 3.6).^[13g] Wie aus der Enantiomerenreinheitsbestimmung des γ -funktionalisierten Allylsilans (R_{Si})-**15** und der Röntgenstrukturanalyse des Sultamderivats (R_{Si})-**17** hervorging, verläuft die Umlagerung stereospezifisch unter vollständiger Retention der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum,^[iv] wobei die Doppelbindung des Silylenolethers bei dieser Reaktion mit hoher Z-Selektivität gebildet wird. Bis zu dieser Entdeckung waren an Allyloxysilanen nur Retro-[1,2]-Brook-Umlagerungen bekannt.^[26] Es konnte in dieser Arbeit weiterhin gezeigt werden, dass sich die Selektivität zugunsten einer [1,4]-Verschiebung mit zunehmender Größe des wandernden Silylrestes erhöht.

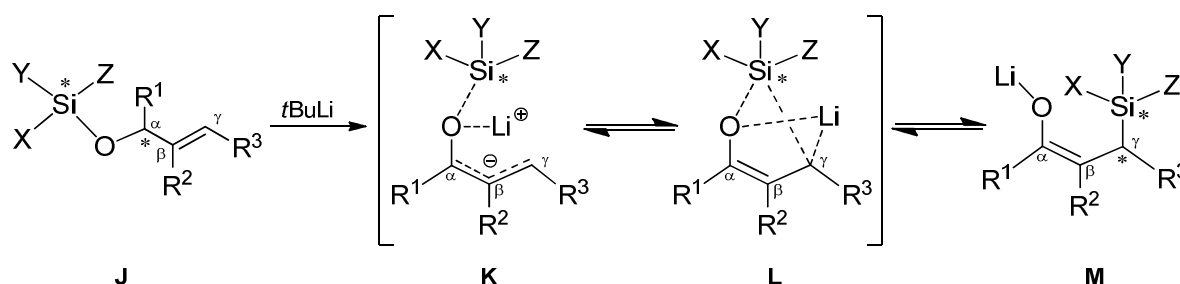


Schema 3.6 Stereospezifität der Retro-[1,4]-Brook-Umlagerung bezüglich einer wandernden asymmetrisch substituierten Silylgruppe.

Einen plausiblen Mechanismus der Retro-[1,4]-Brook-Umlagerung zeigt Schema 3.7.^[13g] Nach der Deprotonierung des Allyloxysilans in α -Position zum Sauerstoffatom bildet sich zunächst ein an das Lithiumkation *cisoid* koordiniertes Allyloxycanion (**K**) aus. Das γ -Kohlenstoffatom greift

^[iv] [1,2]-Brook-Umlagerungen von (α -Hydroxybenzyl)triorganosilanen sind seit langem bekannt. Darunter versteht man die basenkatalysierte stereospezifische [1,2]-Wanderung eines Silylrestes von Kohlenstoff zu Sauerstoff.^[13b] Die Umkehrung der Reaktion wird als Retro-[1,2]-Brook-Umlagerung bezeichnet und wird durch Deprotonierung in Benzylstellung durch starke Basen eingeleitet.^[27] Über die Stereochemie dieser Reaktionen wurde bereits ausführlich berichtet. Demnach verläuft in beiden Fällen die Umlagerung unter Retention am wandernden asymmetrisch substituierten Siliciumzentrum und unter Inversion am Benzylkohlenstoffatom.^[13c,28] Ausschließlich alkylsubstituierte stereogene Kohlenstoffzentren behalten jedoch bei Retro-[1,2]-Brook-Umlagerungen ihre Konfiguration bei.^[29]

schließlich intramolekular das Siliciumatom an und setzt die Enolatgruppe unter Bildung von **M** frei. Dabei wird entweder ein fünfgliedriger Übergangszustand oder ein kurzlebiges pentakoordiniertes Intermediat der Struktur **L** durchlaufen (Schema 3.7).



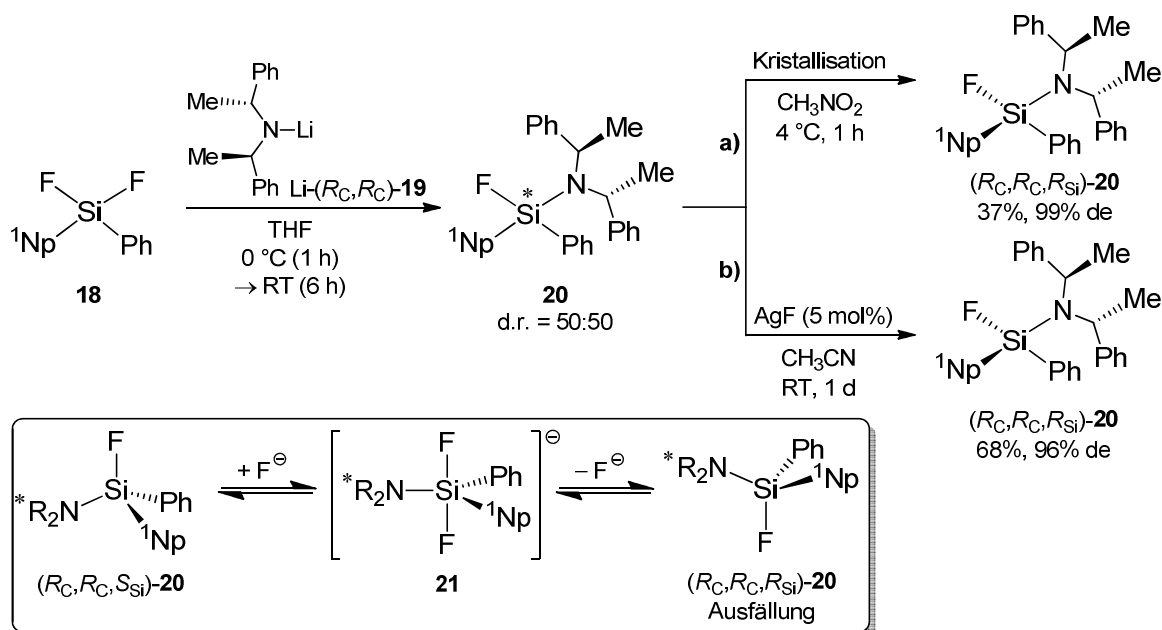
Schema 3.7 Mechanismus der am Siliciumatom stereospezifisch unter Retention verlaufenden Retro-[1,4]-Brook-Umlagerung.

3.1.2 Darstellung über einen thermodynamisch kontrollierten Epimerisierungsprozess

Die von *Tamao et al.* berichtete thermodynamisch kontrollierte Darstellung eines hoch diastereomerenangereicherten Aminofluorsilans beruht auf einem wirkungsvollen Zusammenspiel von siliciumspezifischen Effekten und einem besonders stark ausgeprägten Unterschied im Löslichkeitsverhalten zweier Diastereomere (Schema 3.8).^[10e] Die Umsetzung des Difluorsilans **18** mit dem von (*R,R*)-Bis[1-phenylethyl]amin [(*R_C,R_C*)-**19**] abgeleiteten chiralen Lithiumamid Li-(*R_C,R_C*)-**19** in THF fand ohne Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität statt und lieferte mithin das difunktionalisierte Silan **20** als ein Gemisch beider Diastereomere im Verhältnis 50:50 (Schema 2.16). Durch Zugabe von Nitromethan ließ sich die Löslichkeit zugunsten eines Diastereomers so weit verschieben, dass (*R_C,R_C,R_{Si}*)-**20**^[v] durch Kristallisation mit 99% Diastereomerenüberschuss in einer Ausbeute von 37% erhalten wurde (Schema 3.8, Weg **a**). Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich das 50:50-Gemisch beider Diastereomere in Anwesenheit katalytischer Mengen an Silberfluorid unter Epimerisierung am stereogenen Siliciumzentrum in das *R_{Si}*-konfigurierte Diastereomer (96% de nach einem Tag) überführen ließ (Schema 3.8, Weg **b**). Die Autoren schlagen einen fluoridkatalysierten Epimerisierungsmechanismus vor, in dessen Verlauf ein pentakoordiniertes Difluorsilicatanion (**21**) durchlaufen wird, welches im Gleichgewicht mit den beiden Diastereomeren steht (Schema 3.8, unten). Das Gleichgewicht verschiebt sich von (*R_C,R_C,S_{Si}*)-**20** zugunsten des *R_{Si}*-konfigurierten Aminofluorsilans infolge der geringeren Löslichkeit des letzteren Diastereomers in Acetonitril.^[vi]

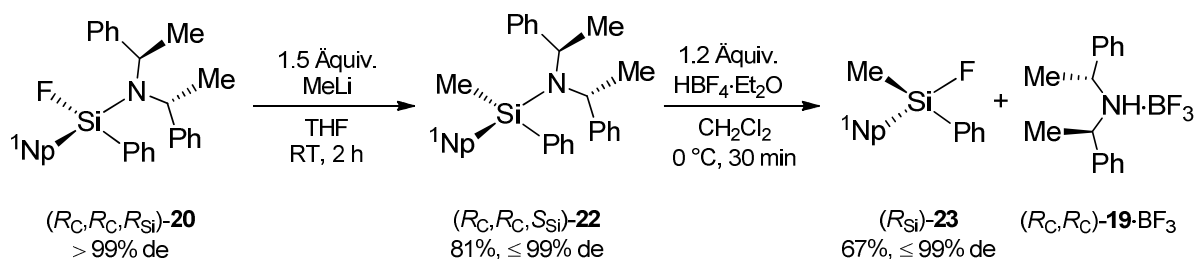
^[v] Die absolute Konfiguration am Siliciumzentrum von (*R_C,R_C,R_{Si}*)-**20** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt.

^[vi] Ein Epimerisierungsmechanismus unter Beteiligung von Pseudorotationsprozessen an pentakoordinierten Siliciumintermediaten oder ein Verlauf über hexakoordinierte Spezies wird von den Autoren nicht ausgeschlossen.^[30]



Schema 3.8 Diastereomerenanreicherung eines siliciumchiralen Aminofluorsilans (d.r. = 50:50) über fraktionierende Kristallisation (Weg **a**) und eine fluoridkatalysierte Epimerisierung (Weg **b**). Vorschlag eines Epimerisierungsmechanismus (unten).

(R_C,R_C,R_{Si})-**20** (> 99% de) konnte desweiteren mit Methyllithium stereospezifisch, ohne erkennbaren Verlust der optischen Reinheit in das Aminosilan (R_C,R_C,R_{Si})-**22**^[vii] mit einer Ausbeute von 81% umgewandelt werden (Schema 3.9). Die Substitution der Si–F-Funktion erfolgte dabei unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum, in Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Kenntnissen zu dem stereochemischen Verlauf von nucleophilen Substitutionsreaktionen zwischen Alkylolithiumreagenzien und siliciumchiralen Fluorsilanen. Schließlich gelang die Abspaltung des chiralen Amins durch eine Deaminierungs-/Fluorierungsreaktion mit etherischer Tetrafluorborsäure. Wie anhand eines Vergleiches des optischen Drehwertes von (R_{Si})-**23** mit dem bereits von *Sommer et al.* beschriebenen Wert für das enantiomerenreine Fluorsilan^[19a] zurückverfolgt werden konnte, verläuft die Freisetzung von (R_{Si})-**23** unter Inversion der Konfi-



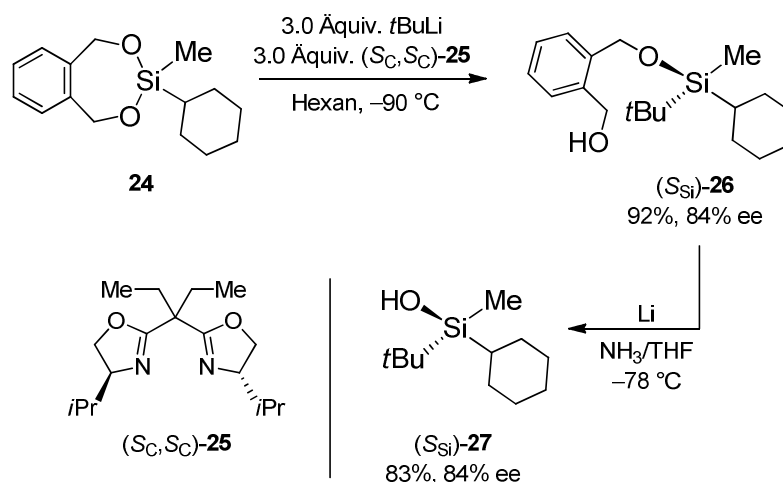
Schema 3.9 Stereospezifische Transformation der Si–F- in eine Si–C-Bindung und Abspaltung des chiralen Auxiliars durch saure Deaminierung/Fluorierung.

^[vii] Die Aufklärung der absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum von (R_C,R_C,R_{Si})-**22** erfolgte mittels Einkristall-röntgenstrukturanalyse.

guration^[viii] und Erhalt der stereochemischen Einheitlichkeit (Schema 3.9).^[10e]

3.2 Enantioselektive Synthese siliciumstereogener Silane über eine nucleophile Substitution

In Fortführung der eingangs (Kap. 3.1.1) beschriebenen Arbeiten von *Masuda et al.*^[18] entwickelten *Tomooka* und Mitarbeiter die erste enantioselektive nucleophile Substitutionsreaktion für den Aufbau eines stereogenen Siliciumzentrums (Schema 3.10).^[21] Sie verwendeten dabei



Schema 3.10 Enantioselektive, auxiliarkontrollierte Variante der Substitution an cyclischen Alkoxysilanen.

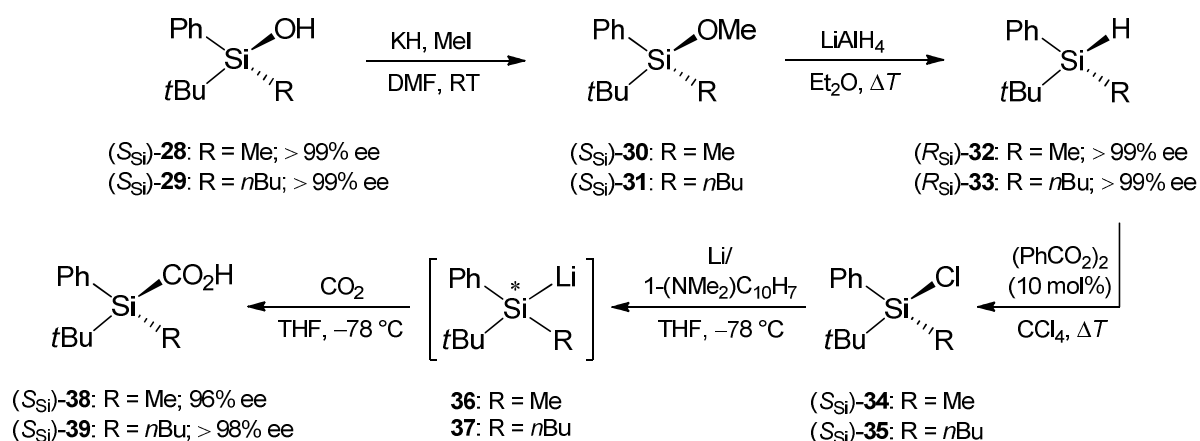
achirale, siebengliedrige cyclische Dialkoxysilane,^[ix] die in Anwesenheit des chiralen koordinierenden Auxiliars Bisoxazolin [(*S_C*, *S_C*)-**25**] von Alkylolithiumreagenzien unter Ringöffnung angegriffen wurden. Durch eine anschließende Reduktion in einem NH_3/THF -Gemisch bei -78 °C ließen sich die Alkoxysilane ohne Verlust der optischen Reinheit und der stereochemischen Integrität in die entsprechenden Silanole überführen. Die Enantiomerenreinheiten variierten von 21% bis 85% ee bei sehr guten Ausbeuten (bis 99%) sowohl für die Silylether als auch für die Silanole. In Schema 3.10 ist die asymmetrische Methode am Beispiel der Umsetzung von **24** mit drei Äquivalenten der Reagenzkombination *tert*-Butyllithium/(*S_C*, *S_C*)-**25** veran-

^[viii] Über den stereochemischen Verlauf einer Substitution der Si–N-Funktion an siliciumchiralen Aminotriorganosilanen liegen bislang nur wenige Informationen vor, die jedoch unter sauren Bedingungen eine bevorzugte Substitution unter Inversion der Konfiguration stützen.^[31] Eine Umsetzung unter basischen Bedingungen mit LiAlH_4 ^[31a,b] beziehungsweise KOH ^[32] erfolgt hingegen unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum.

^[ix] Acyclische Dialkoxysilane erwiesen sich in Vorexperimenten als ungeeignet für eine Substitutionsreaktion mit Alkylolithiumreagenzien.

schaulicht.^[x]

Die so gewonnenen chiralen Silanole veranlassten die Gruppe um *Tomooka*, eine Strategie zur Darstellung von chiralen Silacarbonsäuren auszuarbeiten (Schema 3.11).^[33] Ausgehend von den optisch reinen Silanolen (*S*_{Si})-**28** beziehungsweise (*S*_{Si})-**29** konnten über eine Sequenz von fünf stereospezifisch verlaufenden Transformationen erstmals zwei siliciumstereogene Silacarbonsäuren mit 96% ee [(*S*_{Si})-**38**] und > 98% ee [(*S*_{Si})-**39**] hoch enantiomerenangereichert erhalten werden. Der Methylierungsschritt und die darauf folgende Umsetzung des Methoxysilans mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Hydrosilanen (*R*_{Si})-**32** und (*R*_{Si})-**33** verliefen jeweils unter Retention der Konfiguration. Der stereochemische Verlauf letzterer Reaktion wurde von *Sommer et al.* bereits grundlegend untersucht.^[19] Daran schloss sich eine radikalische Chlorierung mit Dibenzoylperoxid/Tetrachlorkohlenstoff an. Da auch dieser Schritt bekanntlich unter Retention verläuft,^[34] ließ sich den Chlorsilanen **34** und **35** jeweils eine *S*_{Si}-Konfiguration zuweisen. Die absoluten Konfigurationen der Silacarbonsäuren (*S*_{Si})-**38** und (*S*_{Si})-**39** konnten auf der Basis von Einkristallröntgenstrukturanalysen geeigneter Esterderivate bestimmt werden. Daher ließ sich für die beiden letzten Reaktionsschritte, reduktive Lithiierung mit Lithium-1-(dimethylamino)-naphthalid und Carboxylierung der chiralen Silyllithiumverbindungen **36** und **37**, in der Gesamtschau eine unter Retention verlaufende Reaktionsfolge ableiten.^[xi]



Schema 3.11 Asymmetrische Synthese hoch enantiomerenangereicherter Silacarbonsäuren ausgehend von stereochemisch reinen Silanolen.

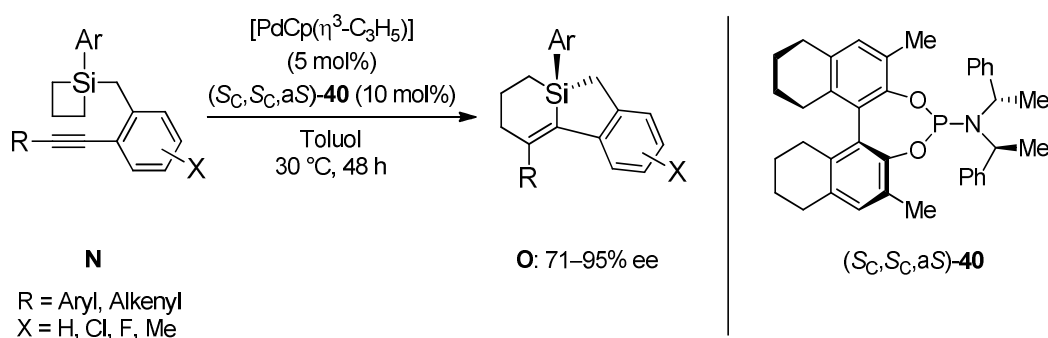
^[x] Die Autoren weisen ferner auf die Möglichkeit einer katalytischen Reaktionsführung hin und demonstrieren dies anhand der Umsetzung des phenyl-*tert*-butylsubstituierten Dioxo-2-silacycloheptans mit drei Äquivalenten *n*Butyllithium und 10 mol% des Auxliars (*S*_C,*S*_C)-**25**, wobei das Substitutionsprodukt in einer optischen Reinheit von 53% ee und einer Ausbeute von 86% erhalten wurde.

^[xi] Die Darstellung hoch enantiomerenangereicherter Silyllithiumverbindungen und deren bisweilen ungewöhnliches stereochemisches Verhalten in Umsetzungen mit unterschiedlichen Elektrophilen wurde von *Strohmman* und Mitarbeitern eingehend studiert.^[35]

3.3 Übergangsmetallkatalysierte, enantioselektive Synthese silicium-stereogener Silane

Die asymmetrische Homogenkatalyse hat sich mittlerweile eine Vorrangstellung unter den asymmetrischen Syntheseverfahren erarbeitet. Es ist somit kein Zufall, dass in den vergangenen Jahren auch auf dem Gebiet der Stereochemie des Siliciums asymmetrisch katalysierte Verfahren verstärkt Einzug hielten. Ein Überblick über aktuelle Entwicklungen in der Darstellung von Silanen mit siliciumzentrierter Chiralität würde deshalb unvollständig bleiben, ließe man die großen Erfolge in der asymmetrischen Katalyse auf diesem Gebiet unerwähnt, die maßgeblich der fortschreitenden Entwicklung neuer, perfekt an die Anforderungen des Substratmusters angepasster chiraler Liganden für hocheffiziente Katalysatorsysteme zu verdanken sind.

Shintani, *Hayashi* und Mitarbeiter berichteten in jüngster Zeit über eine Reihe von eindrucksvollen übergangsmetallkatalysierten Desymmetrisierungsreaktionen an prochiralen Tetraorganosilanen.^[36] 2011 wurde von der Arbeitsgruppe eine asymmetrische palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von alkinylfunktionalisierten Silacyclobutanen^[xii] (**N**) beschrieben (Schema 3.12).^[36a] Bei dieser intramolekularen Ringerweiterungsreaktion werden Silacyclobuten mit einem ausschließlich an Kohlenstoffatome gebundenen stereogenen Siliciumzentrum (**O**) mit exzellenten Enantioselektivitäten (bis 95% ee) gebildet. Die Wahl des eigens zu diesem Zweck entwickelten chiralen Liganden (*S_C,S_C,aS*)-**40** war das Ergebnis einer sorgfältig abgestimmten Ligandenmodifizierung. Kurze Zeit später berichteten die Autoren von einer intermolekularen Variante unter Verwendung desselben Katalysatorsystems, wodurch siliciumchirale 1-Sila-2-cyclohexene in ausgezeichneten Enantioselektivitäten (bis 94% ee) und Ausbeuten (bis 97%) erhalten wurden.^[36b]

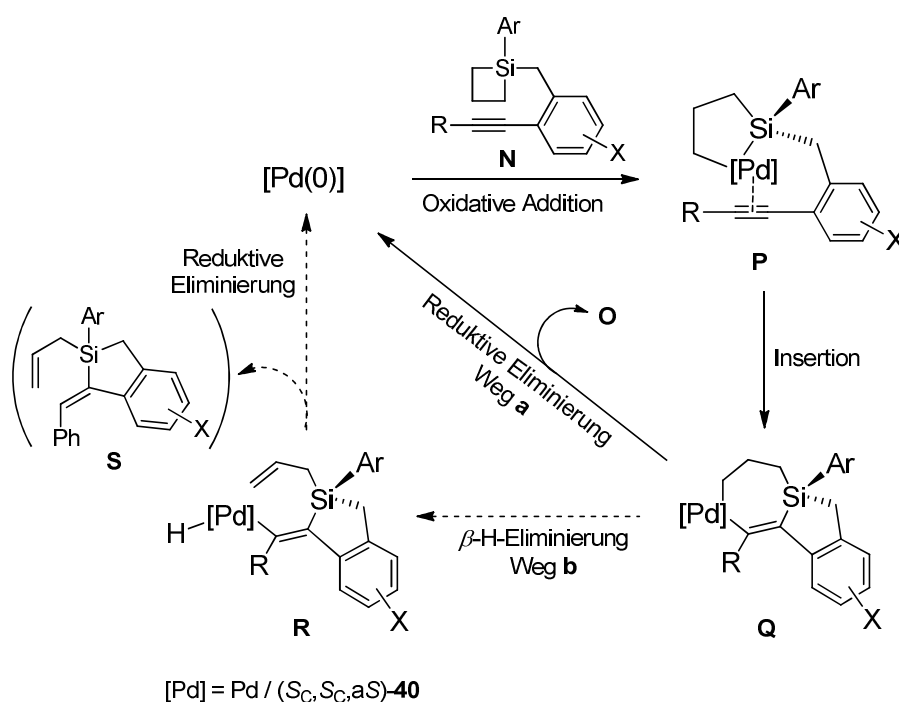


Schema 3.12 Enantioselektive intramolekulare Desymmetrisierung von Silacyclobutanen mithilfe eines chiralen Palladiumkomplexes.

Auch wenn die für die hohe stereochemische Induktion verantwortliche Rolle des chiralen Liganden noch keinen Einzug in den Mechanismus dieser asymmetrischen Katalyse gefunden

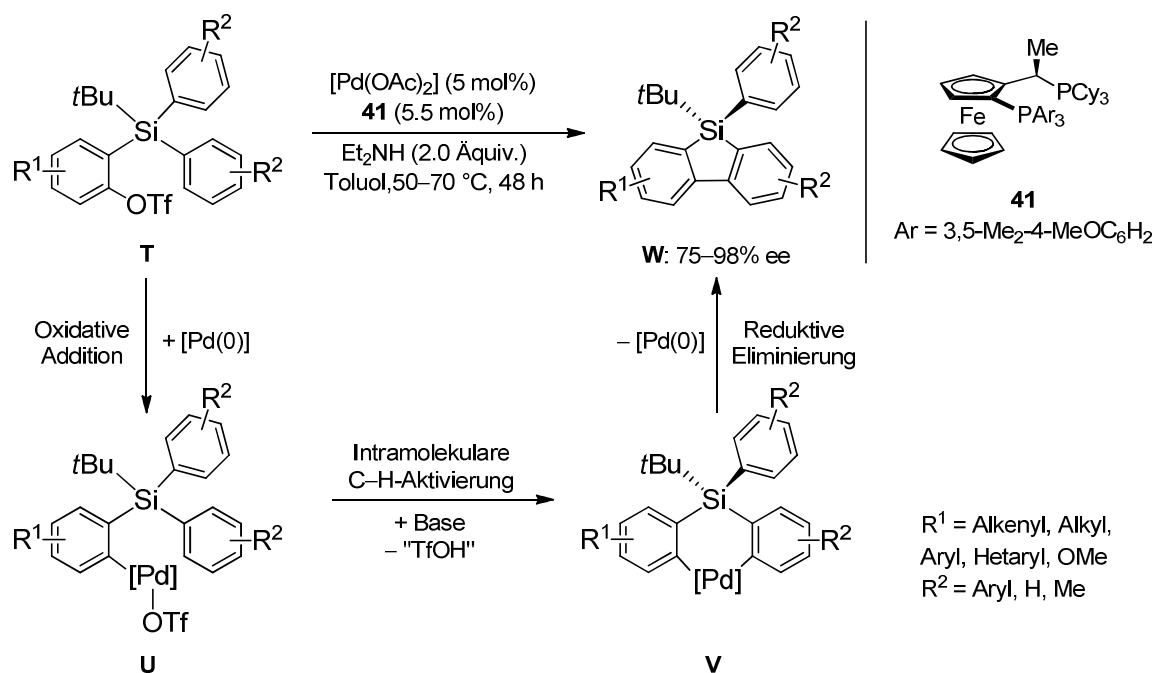
^[xii] Über symmetrische, intermolekulare Varianten der palladiumkatalysierten Ringerweiterung von Silacyclobutanen durch Alkine unter Bildung von Sila-2-cyclohexenen wurde bereits berichtet.^[38]

hat, so erscheint zumindest das schematisch gezeichnete Bild von der Funktionsweise des Palladiumkatalysators nach den gängigen Vorstellungen der übergangsmetallorganischen Komplexkatalyse als sehr plausibel (Schema 3.13). Die oxidative Addition einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung des Silacyclobutans **N** an einen Palladium(0)-Komplex führt zunächst zu einem 1-Pallada-2-silacyclopentan (**P**), was durch Arbeiten von *Tanaka et al.* gestützt wird.^[37] Nach anschließender intramolekularer Insertion des Alkins in die Pd–Si-Bindung führt eine reduktive Eliminierung unter C(sp²)–C(sp³)-Bindungsbildung zu dem siliciumchiralen Produkt (**O**) und zur Rückbildung einer Palladium(0)-Spezies (Schema 3.13, Weg **a**). Das bei der Reaktion in geringer Menge auftretende Nebenprodukt **S** lässt sich anhand dieses Mechanismus über eine konkurrierende β -Wasserstoffeliminierung plausibel erklären (Schema 3.13, Weg **b**).



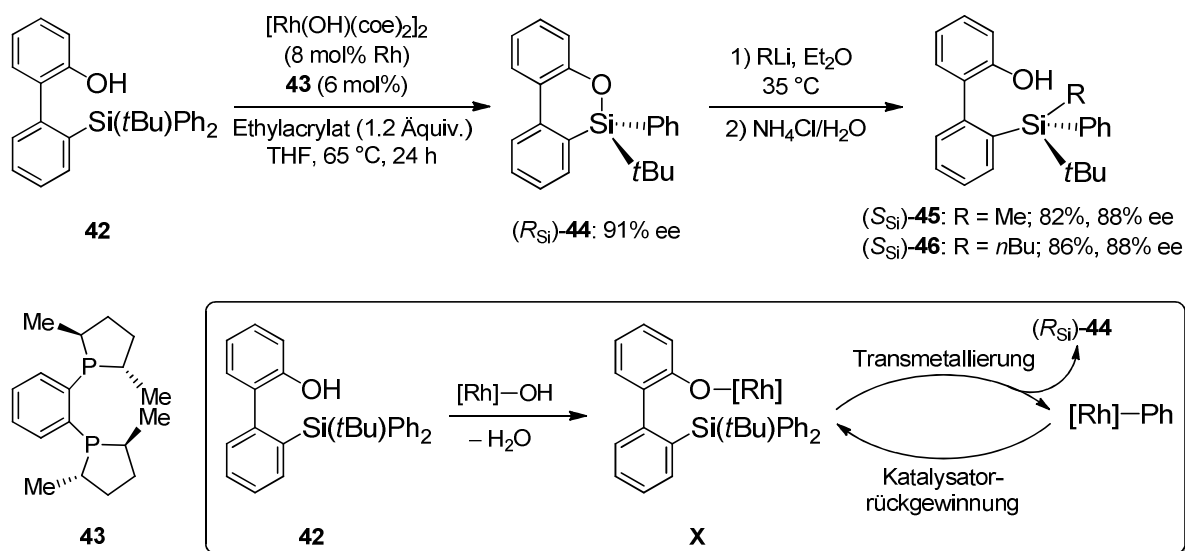
Schema 3.13 Vorgeschlagener Mechanismus der palladiumkatalysierten asymmetrischen Ringerweiterung von Silacyclobutanen.

Von derselben Arbeitsgruppe stammt auch eine hoch enantioselektive (bis 98% ee) palladium-katalysierte Synthese siliciumstereogener Dibenzosilole durch eine intramolekulare desymmetrisierende C–C-Kupplungsreaktion zwischen zwei siliciumgebundenen Arylgruppen (Schema 3.14).^[36c] Ein Ferrocen vom Josiphos-Typ (**41**) diente hierbei als chiraler Ligand, welcher die Differenzierung der beiden enantiotopen Arylgruppen bewirkte. Es wird postuliert, dass nach einer einleitenden, oxidativen Addition der C(Aryl)–OTf-Bindung an eine Palladium(0)-Spezies ein Arylpalladiumtriflat (**U**) gebildet wird, welches über eine basenunterstützte intramolekulare C(Aryl)–H-Aktivierung enantioselektiv in eine Diarylpalladiumspezies (**V**) übergeht. Eine reduktive Eliminierung unter stereospezifischer C–C-Kupplung führt schließlich zu den chiralen Dibenzosilolen (**W**) (Schema 3.14).



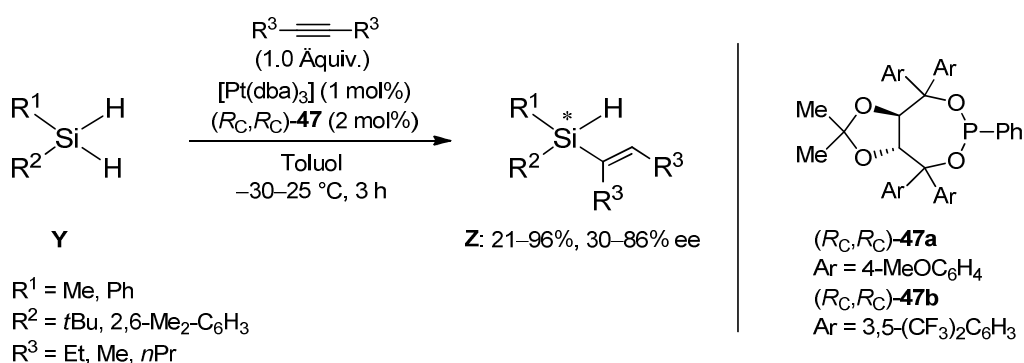
Schema 3.14 Palladiumkatalysierte asymmetrische Synthese siliciumchiraler Dibenzosilole durch eine intramolekulare C(Aryl)–H-Bindungsaktivierung.

Es war wieder die Gruppe um *Shintani* und *Hayashi*, die kürzlich über einen rhodiumkatalysierten Aufbau von siliciumstereogenen Dibenzooxasilinen durch eine enantioselektive Transmetallierungsreaktion berichtete.^[36d] Am Beispiel des prochiralen silylfunktionalisierten Biphenyls **42** ist in Schema 3.15 (unten) der Reaktionsverlauf der rhodiumkatalysierten intramolekularen Silylierung vereinfacht dargestellt. Zunächst erfolgt ein Ligandenaustausch zwischen der Hydroxorhodiumspezies $[\text{Rh}]\text{--OH}$ und **42**, was zur Ausbildung eines Aryloxorhodiumkomplexes (**X**) führt. Daran schließt sich unter dem Einfluss des chiralen Liganden **43** eine intramolekulare, enantiotop differenzierende Transmetallierung unter Ringschluss an, bei der das Dibenzooxasilin (R_{Si})-**44** sowie eine Phenylrhodiumspezies gebildet werden. Letzteres Intermediat wird über mehrere Stufen wieder in den aktiven Aryloxorhodiumkomplex (**X**) überführt. Ferner konnte die Stereospezifität der weiteren Umsetzung von (R_{Si})-**44** mit Alkylolithiumreagenzien demonstriert werden (Schema 3.15, oben). Wie bereits von *Sommer* ausführlich beschrieben wurde, erfolgten die Substitutionsreaktionen unter Retention der Konfiguration.^[19d] (S_{Si})-**45** und (S_{Si})-**46** liegen dabei in Lösung jeweils als 1:1-Gemisch ihrer Atropisomere vor (Schema 3.15).



Schema 3.15 Rhodiumkatalysierte enantioselective Transmetallierung unter Bildung siliciumchiraler Dibenzo-oxasiline sowie deren Weiterreaktion durch stereospezifische nucleophile Ringöffnung. Vorschlag eines Mechanismus (unten).

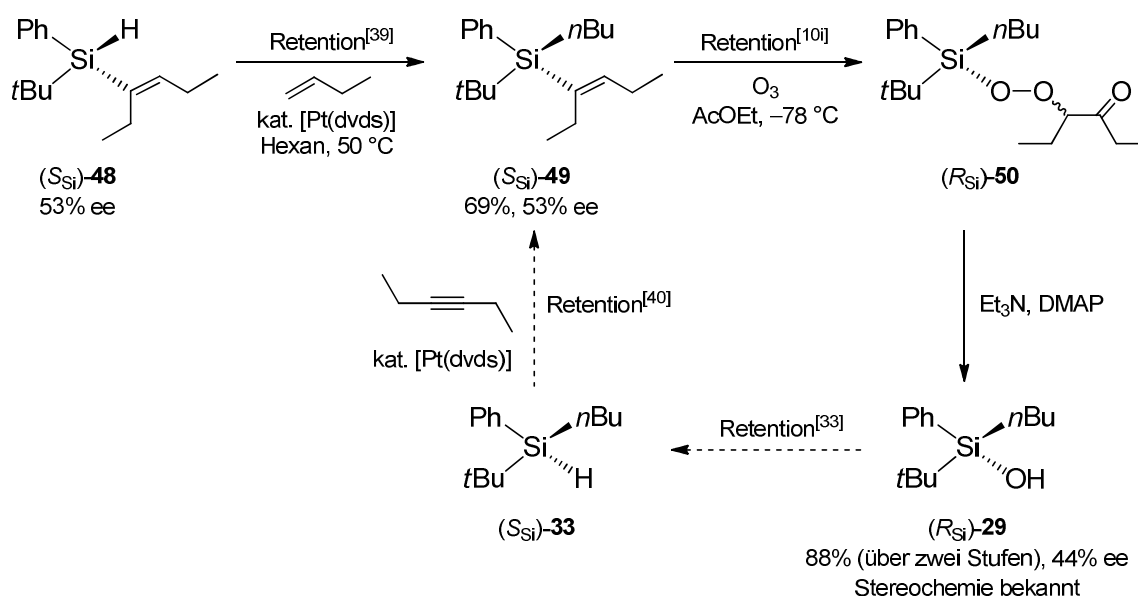
Über einen katalytischen Zugang zu siliciumstereogenen Alkenylhydrosilanen (**Z**) berichteten kürzlich *Tomooka et al.* (Schema 3.16).^[10i] Durch eine desymmetrisierende Hydrosilylierungsreaktion zwischen Dihydrosilanen (**Y**) und Alkinen konnten mit einem Katalysatorsystem, bestehend aus $[\text{Pt}(\text{dba})_3]$ und einem chiralen einzähnigen Phosphorliganden $[(R_C, R_C)$ -**47**], moderate bis gute Enantioselectivitäten (bis 86% ee) und Ausbeuten (bis 96%) erhalten werden (Schema 3.16). Die enantiomerenangereicherten Silane **Z** bilden mit ihren beiden funktionellen Gruppen eine interessante Baueinheit für weitere Transformationen in vielseitig funktionalisierte, optisch aktive siliciumchirale Substanzen.



Schema 3.16 Desymmetrisierung von Dihydrosilanen durch eine platin-katalysierte enantioselective Hydrosilylierung von Alkinen.

In Schema 3.17 lässt sich am Beispiel der Verbindung (S_{Si}) -**48** besonders eindrucksvoll die synthetische Vielgestaltigkeit veranschaulichen, die diese Klasse von siliciumchiralen Alkenylhydrosilanen bereithält.^[10i] Da sich dabei gut nachvollziehen lässt, mit welcher Methode die absoluten Konfigurationen dieses Silans und aller weiteren davon abgeleiteten Folgeprodukte

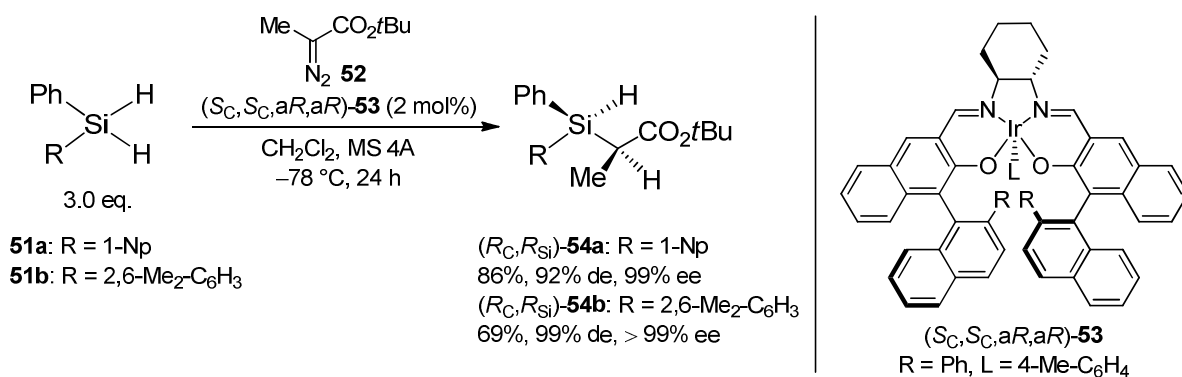
aufgeklärt wurden, eignet sich die folgende Darstellung ferner dazu, das Wissen um die stereochemischen Prozesse, die bei Reaktionen an asymmetrisch substituierten Siliciumzentren ablaufen, weiter zu ergänzen. Das enantiomerenangereicherte Alkenylhydrosilan (S_{Si})-**48** (53% ee) wurde einer zweiten, nun stereospezifischen Hydrosilylierungsreaktion mit But-1-en unterzogen, die ohne Verlust der optischen Reinheit zu dem Alkenylbutylsilan (S_{Si})-**49** in 69% Ausbeute führte. Letztere Verbindung konnte in stereochemisch wohldefinierter Form ausgehend von dem optisch angereicherten Silanol (R_{Si})-**29**, dessen konfigurative Integrität aus vorangehenden Arbeiten bekannt ist,^[21] auch über zwei unter Retention verlaufende Syntheseschritte dargestellt werden. Die erste der beiden Umwandlungen wurde in Kapitel 3.2 (Schema 3.11) bereits ausführlich behandelt.^[19,33] Da außerdem *Sommer* und *Brook* eindeutig zeigen konnten, dass platinkatalysierte Hydrosilylierungen bei Verwendung enantiomerenangereicherter Hydrosilane sowohl an Alkenen^[39] als auch an Alkinen^[40] unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum verlaufen, ließ sich den Silanen **48** und **49** einwandfrei die S_{Si} -Konfiguration zuweisen. Auch ein Syntheseweg zu dem enantiomerenangereicherten siliciumchiralen Silanol (R_{Si})-**29** (44% ee) ausgehend von (S_{Si})-**49** (53% ee) gelang der Arbeitsgruppe über eine Oxidation der Alkenylfunktion mit Ozon^[41] und anschließender basenvermittelter Spaltung der Peroxyeinheit des Intermediates (R_{Si})-**50**. Damit konnte belegt werden, dass die Ozonierungsreaktion überwiegend unter Retention verläuft (Schema 3.17).



Schema 3.17 Reaktivitätsstudien zu enantiomerenangereicherten Alkenylhydrosilanen sowie Aufklärung der absoluten Konfiguration von (S_{Si})-**48** und dessen Folgeprodukten anhand von Transformationen mit bekanntem stereochemischem Verlauf.

Ein bemerkenswerter Zugang zu Verbindungen mit stereogenem Siliciumzentrum gelang 2010 *Katsuki et al.* (Schema 3.18). Sie entwickelten eine Methode, über eine asymmetrisch katalysierte Carbenoidinsertion in eine Silicium-Wasserstoff-Bindung eines Dihydrosilans gleichzeitig zwei benachbarte Chiralitätszentren aufzubauen.^[42] Anhand des 1-Naphthyl- (**51a**)

und 2,6-Dimethylphenylsubstrats (**51b**) verdeutlicht Schema 3.18 das hohe Maß an Diastereo- und Enantioselektion während der Insertionsreaktion, wodurch Werte von 99% de und > 99% ee [für (R_C, R_{Si})-**54b**] erreicht wurden. Ein Iridium(III)salenkomplex [(S_C, S_C, aR, aR)-**53**] vermittelte hierbei als chiraler Katalysator zwischen der α -Methyl- α -diazocarboxylverbindung **52** und dem prochiralen Silan (Schema 3.18).



Schema 3.18 Asymmetrische iridiumkatalysierte Cabenoidinsertion in eine Si-H-Bindung unter gleichzeitiger Bildung zweier Chiralitätszentren.

3.4 Ausgewählte Beispiele für Anwendungen siliciumstereogener Silane in der organischen Synthesechemie

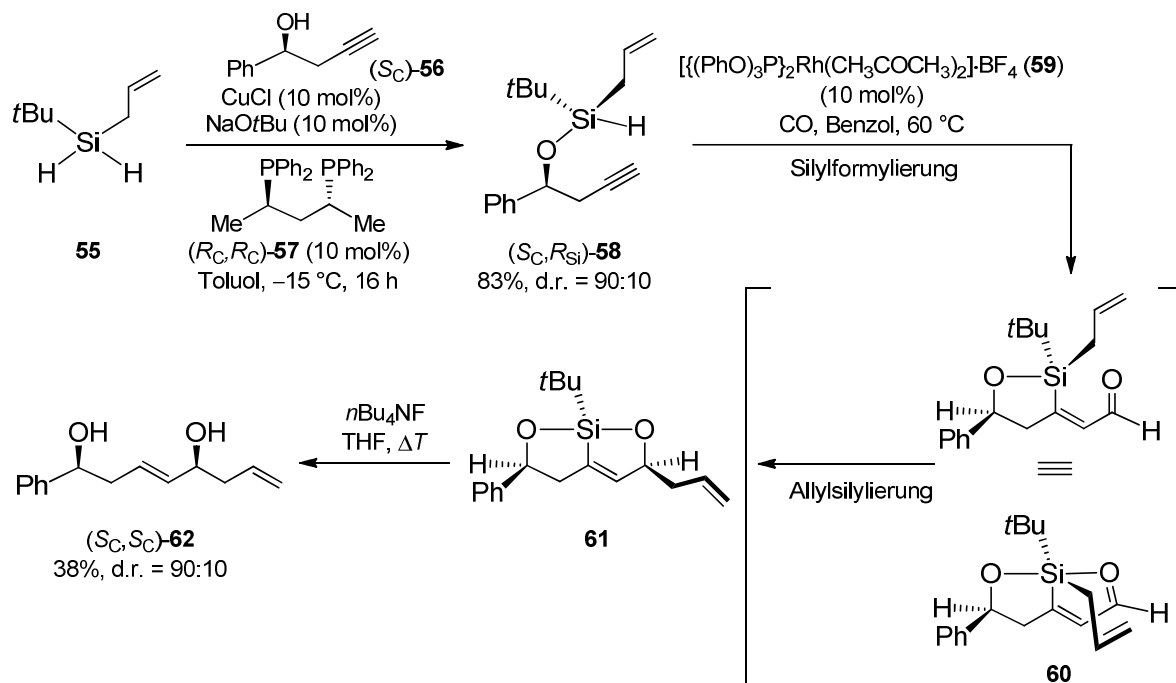
2003 berichteten *Leighton* und Mitarbeiter über eine katalytische, stereoselektive Alkoholyse prochiraler Dihydrosilane.^[12a] Zum Einsatz kamen dabei hoch enantiomerenangereicherte (> 98% ee) Propargylalkohole und ein *in-situ* aus CuCl, NaOtBu und einem chiralen Liganden erzeugter Kupferkatalysator.^[xiii] Mit dem Diphosphan (R_C, R_C)-**57** konnte so beispielsweise das Allyl-*tert*-butylsilan **55** mit dem chiralen Alkohol (S_C)-**56** durch diastereoselektive dehydrierende Si-O-Kupplung zu dem siliciumstereogenen Allylalkoxysilan (S_C, R_{Si})-**58** mit hoher Diastereoselektivität (d.r. = 90:10) und Ausbeute (83%) umgesetzt werden (Schema 3.19).^[xiv] Die Diastereoselektivität konnte sogar bis auf 97:3 erhöht werden, indem man die Phenyl-

^[xiii] Das verwendete *in-situ*-Katalysatorsystem wurde ursprünglich von *Buchwald* für die asymmetrische, konjugierte Reduktion α, β -ungesättigter Carbonyl- und Carboxylverbindungen entwickelt^[43] und stellt eine chirale Variante des erstmals von *Lorenz* und *Schubert* für die dehydrierende Silicium-Sauerstoff-Kupplung eingeführten Kupfer(I)-katalysators [(Ph₃P)CuH]₆ dar.^[44]

^[xiv] Eine bemerkenswerte Beobachtung bei Verwendung des achiralen Katalysators [(Ph₃P)CuH]₆^[44] war, dass von einem chiralen Alkohol allein offenbar keine stereochemische Induktion während der Alkoholyse hervorgerufen wird. Die Si-O-Kupplungsprodukte wurden folglich in einem Diastereomerenverhältnis von 50:50 erhalten. Ferner kam es bei der Verwendung der beiden zueinander enantiomeren Liganden (R_C, R_C)-**57** und (S_C, S_C)-**57** in den jeweils gleichen Reaktionen, die jedoch in separaten Experimenten durchgeführt wurden, insbesondere bei sterisch anspruchsvollen sekundären Alkoholen häufig zur Bildung von matched/mismatched-Paaren und gute Selektivitäten wurden deshalb nur für ein einziges Diastereomer erhalten.

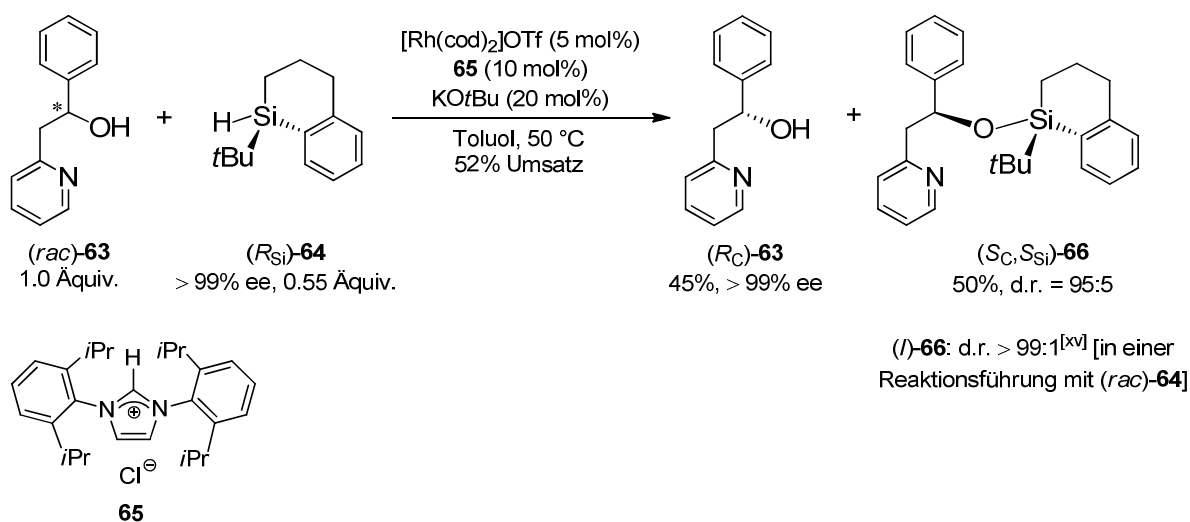
gruppen in (R_C, R_C)-**57** durch elektronenarme Arylgruppen, im konkreten Fall 3,5-Difluorphenyl, ersetzte.

An diesem Beitrag von *Leighton et al.* zeigt sich auch unmittelbar das hohe Anwendungspotential siliciumchiraler Bausteine für die organische Synthesechemie.^[12a] Das diastereomerenangereicherte Allylsilan (S_C, R_{Si})-**58** (d.r. = 90:10) nimmt dabei an einer Kaskadenreaktion teil, die mit einer rhodiumkatalysierten Silylformylierung beginnt und in einem ersten Schritt zu dem kettenverlängerten Schlüsselintermediat **60** führt (Schema 3.19). Aufgrund der Asymmetrie des Silylfragmentes kommt es in **60** zu einer erzwungenen Seitendifferenzierung bei der nun folgenden intramolekularen Allylsilylierung der Aldehydfunktion, wobei dem Siliciumatom während des Allyltransfers zusätzlich die unterstützende Rolle einer Lewis-Säure zukommt. Nach abschließender Protodesilylierung wurde das 1,5-*syn*-Diol (S_C, S_C)-**62** in einer zwar nur mäßigen Ausbeute, mit jedoch hoher *syn:anti*-Diastereoselektivität (d.r. = 90:10) erhalten. Das S_C, S_{Si} -konfigurierte Silan **58**, das aus der Alkoholysereaktion bei Verwendung des Liganden (S_C, S_C)-**57** in einem Diastereomerenverhältnis von 88:12 erhalten wurde, lieferte hingegen stereospezifisch das 1,5-*anti*-Diol ($1S_C, 5R_C$)-**62** in einem *anti:syn*-Verhältnis von 88:12 (hier nicht gezeigt). In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus in Schema 3.19 belegen diese und weitere Beispiele, dass die Stereochemie an der 5-Position der 1,5-Diole von der Chiralität des Propargylalkohols unabhängig ist und der Aufbau einer spezifischen Konfiguration ausschließlich über das stereogene Siliciumzentrum des Silylethers kontrolliert wird.^[12a,45] Hier liegt also eines der wenigen Beispiele für einen substratkontrollierten Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff vor.



Schema 3.19 Kupferkatalysierte diastereoselektive Alkoholysen von Dihydrosilanen und Anwendung der siliciumchiralen Produkte für den stereoselektiven Aufbau von 1,5-Diolen über eine intramolekulare Silylformylierungs-/Allylsilylierungskaskadenreaktion.

Eine übergangsmetallkatalysierte, diastereoselektive dehydrierende Si–O-Kupplung von Alkoholen mit Silanen wurde von *Oestreich* und Mitarbeitern für eine kinetische Racematspaltung von donorfunktionalisierten chiralen Alkoholen verwendet (Schema 3.20).^[12b-d] Bei dieser Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität sorgt ein enantiomerenreines siliciumstereogenes Silan [(*R*_{Si})-**64**, > 99% ee] unter Beteiligung eines Rhodiumkatalysators für eine hoch selektive chirale Erkennung eines der beiden Enantiomeren aus einem racemischen Gemisch eines sekundären Alkohols [(*rac*)-**63**].^[12c] Nach nahezu vollständigem Umsatz (maximal 55%, idealerweise 50%) wurde das langsamer reagierende Enantiomer [(*R*_C)-**63**] des racemischen Alkohols in optisch reiner Form (> 99% ee) in einer Ausbeute von 45% isoliert. Das optisch reine Silan (*R*_{Si})-**64** reagierte dabei unter Retention der Konfiguration am Siliciumzentrum mit entsprechend hoher stereochemischer Kontrolle (d.r. = 95:5)^[xv] mit dem *S*-konfigurierten Alkohol **63** zu dem Silylether (*S*_C,*S*_{Si})-**66**, der in einer Ausbeute von 50% erhalten wurde. Durch stereospezifische Spaltung^[19] des Silylethers mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid konnte schließlich der schneller reagierende Alkohol in enantiomerenangereicherter Form (93% ee) freigesetzt und das Kupplungsreagenz (*R*_{Si})-**64** mit unveränderter optischer Reinheit zurückgewonnen werden. In dem von der Arbeitsgruppe ursprünglich entwickelten Verfahren^[12b] wurde auf die ebenfalls von *Leighton et al.* für die Desymmetrisierung von Dihydrosilanen (Schema 3.19) verwendete Buchwald-Variante^[43] der kupfer(I)katalysierten Si–O-Kupplung nach *Schubert* und *Lorenz*^[44] zurückgegriffen, bei welcher als effektivster Katalysator ein System aus CuCl, NaOtBu und Tri(3,5-xylyl)phosphan gefunden wurde.

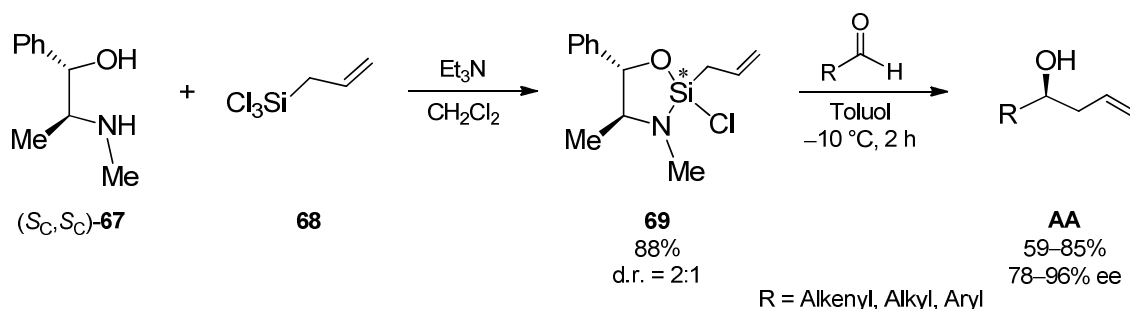


Schema 3.20 Kinetische Racematspaltung sekundärer Alkohole durch eine rhodiumkatalysierte dehydrierende Silylierung mit siliciumchiralen Silanen.

Von *Leighton et al.* stammt eine Methode zur enantioselektiven Allylierung von Aldehyden, basierend auf einem chiralen N,O-funktionalisierten Silacyclus als Allyltransferreagenz (Schema

^[xv] Die Diastereoselektivität ist in einer Reaktionsführung mit einem ebenfalls in racemischer Form eingesetzten Silan unabhängig vom Umsatz, wodurch das theoretisch mögliche Maß an Selektivität ermittelt werden kann.

3.21).^[10g] Die Reaktion des chiralen 1,2-Aminoalkohols (S_C, S_C)-**67** mit Allyltrichlorsilan (**68**) führte zu dem cyclischen Aminoalkoxysilan **69** in einer Ausbeute von 88%, wobei infolge der Asymmetrie des 1,2-Aminoalkohols ein stereogenes Siliciumzentrum erzeugt wird. Bedingt durch die nur mäßige Kontrolle der Diastereoselektivität durch das chirale Reagenz (S_C, S_C)-**67** geht der allylsubstituierte Silacyclus **69** aus der Ringschlussreaktion als Epimerengemisch in einem Diastereomerenverhältnis von lediglich 2:1 hervor. Das chirale N,O-funktionalisierte Silan **69** wurde anschließend für eine asymmetrische Übertragung seiner Allyleinheit auf Aldehyde unter Bildung enantiomerenangereicherter Homoallylalkohole (**AA**, bis 96% ee) verwendet (Schema 3.21).



Schema 3.21 Anwendung eines chiralen N,O-funktionalisierten Silacyclus mit asymmetrisch substituiertem Siliciumatom für eine enantioselektive Allylierung von Aldehyden.

Diese katalysatorfreie enantioselektive Übertragung einer Allylgruppe auf Aldehyde ist dabei einer Doppelfunktion von **69** geschuldet. Wie anhand zahlreicher Beispiele eindeutig belegt wurde,^[45,46] führt eine Zunahme der Ringspannung in cyclischen Verbindungen von Elementen der vierten Hauptgruppe zu einer deutlichen Erhöhung der Lewis-Acidität dieser (Halb-)metalle.^[xvi] Der Silacyclus **69** übernimmt daher im dargestellten Fall die Funktion einer Lewis-Säure zur Aktivierung eines Aldehyds sowie die Rolle eines Gruppentransferreagenzes zur Übertragung der Allylgruppe auf den so aktivierten Aldehyd. Enthält ferner das Allylierungsreagenz eine chirale Information, wie auch im vorliegenden Fall (Schema 3.21), so erfolgt dieser Transfer aufgrund der Nähe der beteiligten Gruppen zusätzlich enantioselektiv. Inwiefern das siliciumstereogene Zentrum von **69** an dem Chiralitätstransfer beteiligt ist, konnte bislang noch nicht geklärt werden. Offen bleibt auch die Frage, ob sich die beiden Diastereomere in ihrer Reaktivität unterscheiden.^[xvii]

Oestreich und *Rendler* berichteten 2005 über eine palladiumkatalysierte reagenzkontrollierte Hydrosilylierung, bei der ein Reagenz mit siliciumzentrierter Chiralität im Zuge einer inter-

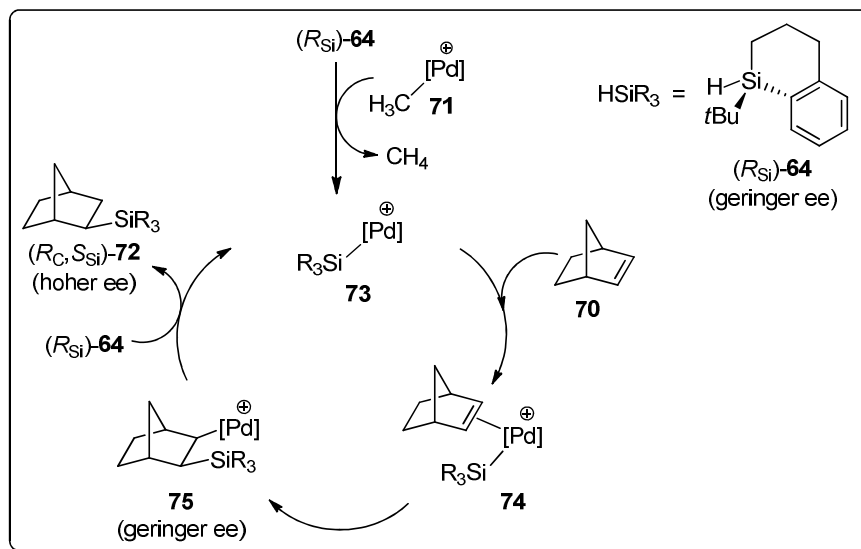
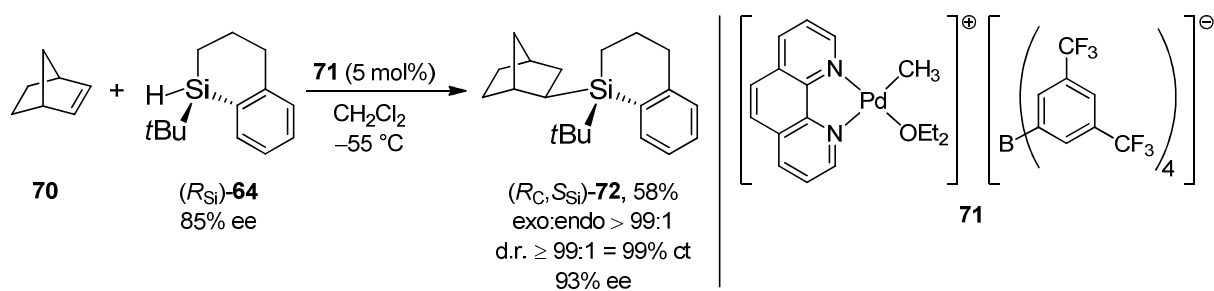
^[xvi] Als Erklärung für diese von *Denmark* als „strain release Lewis acidity“^[46a] bezeichnete Tendenz des Siliciums zur Höherkoordination wird die zu einer Abnahme von Ringspannung führende Winkelaufweitung herangezogen, die aus der Bildung eines pentakoordinierten trigonal-bipyramidalen Silacyclus resultiert.

^[xvii] Mechanistisch wird angenommen, dass dem Allyltransfer eine Komplexierung des Aldehyds an das Lewis-saure Siliciumzentrum unter intermediärer Ausbildung einer trigonal-bipyramidalen Spezies vorausgeht. Pseudorotationsprozesse, welche die Diastereomere ineinander überführen könnten, werden ebenfalls für möglich erachtet.^[10g]

molekularen kovalenten Si–C-Bindungsknüpfung der alleinige Überträger der stereochemischen Information auf ein Kohlenstoffatom eines prochiralen Alkens ist (Schema 3.22). Die chirale Induktion während der Reaktion lässt sich also ausschließlich dem stereogenen Siliciumatom zuschreiben und stellt damit das erste Beispiel eines „echten“ Chiralitätstransfers von Silicium auf Kohlenstoff dar.^[13f] Im dargestellten Fall wird das in anderem Zusammenhang (Schema 3.20) bereits kennengelernte Silan (R_{Si})-**64** in einer optischen Reinheit von 85% ee für die Hydrosilylierung von Norbornen (**70**) eingesetzt. (R_C, S_{Si})-**72** ließ sich mit exzellenter Diastereoselektivität (d.r. $\geq 99:1$), die einem vollständigen Chiralitätstransfer (ct) von Silicium auf Kohlenstoff gleichkommt, und einem *exo:endo*-Isomerenverhältnis von $> 99:1$ in einer Ausbeute von 58% isolieren. Interessanterweise wurde das Hydrosilylierungsprodukt (R_C, S_{Si})-**72** mit einem beträchtlich höheren Enantiomerenüberschuss (93% ee) gebildet als angesichts der optischen Reinheit des eingesetzten Silans (R_{Si})-**64** zu erwarten war. Dieser positive nichtlineare Effekt,^[47] der eine chirale Verstärkung zur Folge hat, wurde anhand von Experimenten mit unterschiedlichen Enantiomerenreinheiten von (R_{Si})-**64** eindeutig belegt.^[13f] Als Präkatalysator wurde für die Untersuchungen dieser Arbeit der hoch elektrophile kationische Palladium(II)komplex **71** verwendet, dessen Funktionsweise in einer ausführlichen mechanistischen Untersuchung von *Brookhart et al.* aufgeklärt werden konnte.^[48] In Übereinstimmung mit deren mechanistischem Bild lässt sich das stereochemische Resultat der hier beschriebenen Reaktion anhand von Schema 3.22 (unten) nun plausibel erklären.

Die zunächst aus (R_{Si})-**64** (geringer ee) und dem Präkatalysator **71** gebildete katalytisch aktive Spezies **73** koordiniert Norbornen unter Bildung des π -Komplexes **74**, woran sich eine Insertion des Olefins in die Palladium(II)-Silicium-Bindung anschließt. Dabei wird das für die Erklärung des positiven nichtlinearen Effektes entscheidende Intermediat **75** erzeugt. Da für die Regeneration von **73** ein zweites Molekül des Silans **64** von Nöten ist, wird bei der Reaktion von **75** (geringer ee) und (R_{Si})-**64** (geringer ee) zwischen einem matched- und einem mismatched-Fall unterschieden, was schließlich zur bevorzugten Bildung eines der beiden Enantiomeren von **72** führt (Schema 3.22, unten).^[xviii]

^[xviii] Der Reaktionsmechanismus dieser Pd(II)-Katalyse unterscheidet sich demnach von dem „klassischen“ Chalk-Harrod-Mechanismus der Pt(II)-homogenkatalysierten Hydrosilylierung von Alkenen insofern, als bei letzterem direkt im Anschluss an eine oxidative Addition einer Si–H-Bindung unter Bildung einer Hydrosilylplatinat(IV)-Spezies die Olefininsertion in die Platin-Wasserstoff-Bindung erfolgt und erst in einem darauffolgenden Schritt eine reduktive Eliminierung des Produktes zur Si–C-Kupplung führt.^[49] Ein solcher Mechanismus konnte in jüngerer Zeit nach einer umfangreichen quantenchemischen Studie auch für Pd(0)-katalysierte Hydrosilylierungen bekräftigt werden.^[50]



Schema 3.22 Erzeugung von kohlenstoffzentrierter Chiralität durch Übertragung der stereochemischen Information eines siliciumchiralen Silans auf Norbornen. Vorgeschlagener Mechanismus der palladium(II)katalysierten Hydrosilylierung unter asymmetrischer Verstärkung (unten).

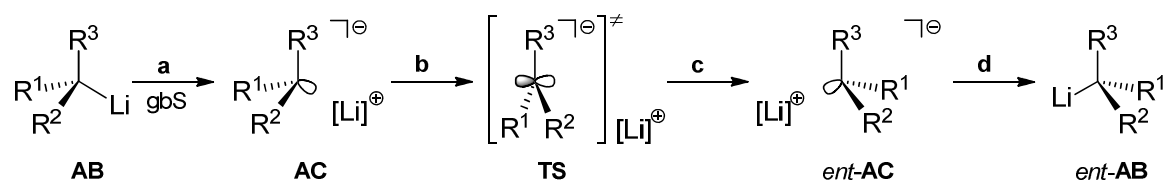
4 Vorarbeiten zum Aufbau asymmetrisch substituierter Kohlenstoffzentren durch stereoselektive Lithiierung in α -Position zu Siliciumatomen

4.1 Mechanismen der Inversion der Konfiguration an metallierten stereogenen Kohlenstoffzentren

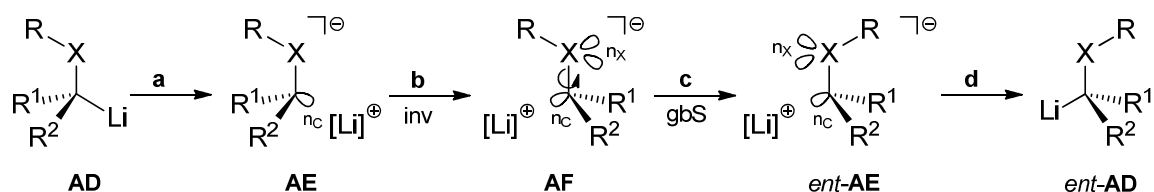
Die Synthese stereoisomerenangereicherter Organolithiumverbindungen, in denen das metallierte Kohlenstoffatom ein Chiralitätszentrum ist, besitzt große präparative Bedeutung.^[51] Für den asymmetrischen Aufbau stereogener metallierter Kohlenstoffzentren stehen prinzipiell zwei unterschiedliche Wege zur Verfügung: Entweder erfolgt die Übertragung der stereochemischen Information intermolekular über eine asymmetrische Deprotonierung, üblicherweise mit Alkyl-lithiumreagenzien in Anwesenheit eines chiralen Auxiliars wie beispielsweise (–)-Sparteine,^[51a] oder der Chiralitätstransfer findet intramolekular statt; bei letzterer Methode handelt es sich um Verbindungen mit einem dirigierenden chiralen Seitenarm, der das Deprotonierungsreagenz stereoselektiv und intramolekular an eines der beiden diastereotopen Wasserstoffatome heranführt.^[51b] Im Allgemeinen besitzen Carbanionen eine mit tertiären Aminen vergleichbare Inversionsbarriere.^[15b] Ein generell anzutreffendes Problem bei chiralen Organolithiumverbindungen ist daher die oftmals fehlende Konfigurationsstabilität des metallierten stereogenen Zentrums, was häufig zu einer Enantiomerisierung beziehungsweise Epimerisierung der Reagenzien bereits bei tiefen Temperaturen führt.^[xix] Aus diesem Sachverhalt folgt gleichzeitig, dass die Festlegung der Stereochemie sowohl über eine kinetisch kontrollierte Deprotonierung (in der Regel bei tiefen Temperaturen in unpolaren Lösungsmitteln) als auch über eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung (häufig in polaren Lösungsmitteln und bei höheren Temperaturen) erfolgen kann. Die Anwesenheit eines Heteroatoms, wie beispielsweise Silicium oder Schwefel, in unmittelbarer Nachbarschaft zu dem carbanionischen Zentrum kann jedoch einen beträchtlichen Einfluss auf den Inversionsmechanismus ausüben, so dass diese Verbindungen sogar für längere Zeit bei höheren Temperaturen (über $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) gehandhabt werden können.^[15,51]

Grundsätzlich lassen sich die Mechanismen der Inversion stereogener metallierter Kohlenstoffzentren in Abhängigkeit des jeweiligen Substitutionsmusters in drei Kategorien einteilen (Schema 4.1), für die zahlreiche experimentelle und theoretische Belege existieren. Stets beinhalten diese Inversionsprozesse ein Ablösen des Lithiumkations vom carbanionischen Teil des Moleküls (als Kontakt- oder lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar), einen anschließenden Schritt der Konfigurationsumkehr und die Rekombination des Ionenpaars.^[51b] Mechanismus A in

^[xix] Basu und Thayumanavan stellen dazu fest, dass ihnen kein Beispiel einer acyclischen, sp^3 -hybridisierten, nicht heteroatomhaltigen Organolithiumverbindung bekannt sei, die unter Standardbedingungen eine präparativ nützliche konfigurative Stabilität aufweise: Siehe S. 741-742 in: A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740-763.^[51b]

A) Klassischer dissoziativer Mechanismus der Inversion stereogener metallierter Kohlenstoffzentren in nichtsubstituierten Systemen


gbS = geschwindigkeitsbestimmender Schritt

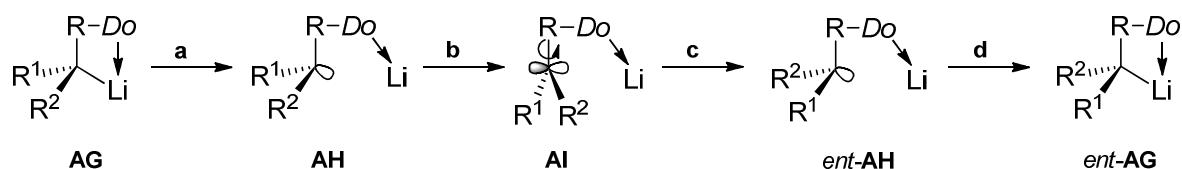
B) Rotation um die C-X-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (gbS) der Konfigurationsumkehr


gbS = geschwindigkeitsbestimmender Schritt

inv = Inversion

X = S, Se, Te

n_C = carbanionisches Elektronenpaar, n_X = freie Elektronenpaare am Heteroatom X

C) Durch koordinierende Gruppen unterstützter Conducted-Tour-Mechanismus (gelenkter Umlaufmechanismus) der Inversion der Konfiguration


Do = koordinierende funktionelle Gruppe

Schema 4.1 Mechanismen der Konfigurationsumkehr an stereogenen metallierten Kohlenstoffzentren.

Schema 4.1 zeigt dabei den klassischen dissoziativen Mechanismus, wie er ganz allgemein für nichtsubstituierte Systeme vorgeschlagen wird. Die Inversion der Konfiguration erfolgt dabei aus einem getrennten Ionenpaar (AC) über einen planaren Übergangszustand (TS) (Schritt **b**, Schema 4.1). Bevor sich die Rekombination des Ionenpaares anschließt (Schritt **d**), muss allerdings das Lithiumkation von dem einen in den anderen enantiotopen Halbraum wandern (Schritt **c**). Eine Rotation des Carbanions vor der Reassoziierung ist ebenso denkbar und führt freilich zu demselben Ergebnis. In den meisten Fällen dürfte wohl die Dissoziation des Lithiumkations vom carbanionischen Rest des Moleküls und die gleichzeitige Solvation als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen werden.^[51b,52]

Über eine besondere Art des Inversionsmechanismus an α -heteroatomfunktionalisierten Organolithiumverbindungen berichteten 1993 unabhängig voneinander *Hoffmann* und *Reich*

(Schema 4.1, Mechanismus **B**).^[53] Sie konnten an lithiierten Reagenzien, die in α -Position zum carbanionischen Zentrum ein Schwefel-, Selen- oder Telluratom besitzen, die Rotation um die C–X-Bindung nach erfolgter Inversion als den Schritt identifizieren, der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Die Höhe der Rotationsbarrieren wird dabei beeinflusst durch die stabilisierende n- σ^* -Wechselwirkung (negative Hyperkonjugation)^[54] zwischen dem carbanionischen Elektronenpaar (n_C) und dem antibindenden (σ^*) Orbital der X–R-Bindung einerseits sowie durch die destabilisierende Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren des Carbanionkohlenstoffatoms (n_C) und des Heteroatoms X (n_X) während der Rotation um die C–X-Bindungsachse andererseits (Schema 4.23, Mechanismus **B**). Die Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren sollte in einem lösungsmittelgetrennten Ionenpaar deutlicher ausgeprägt sein als in einem Kontaktionenpaar, wie sich experimentell durch Titration geeigneter α -heteroatom-funktionalisierter carbanionischer Systeme mit HMPT zeigen ließ.^[53]

Der dritte Inversionsmechanismus (Schema 4.1, Mechanismus **C**) trägt die Bezeichnung Conducted-Tour-Mechanismus (gelenkter Umlaufmechanismus).^[51b,55] Sein Auftreten wird durch die Anwesenheit und intramolekulare Beteiligung koordinierender Gruppen begünstigt. Eine Koordination des Lithiumkations an Donorfunktionen innerhalb desselben Moleküls bewirkt ein zumindest teilweises Ablösen vom carbanionischen Zentrum (Schema 4.1, Schritte **a** und **b**). Eine Drehung um die C–R-Bindung (Schritt **c**) befördert nun das Lithiumion auf die entgegengesetzte Seite des (quasi)planaren Carbanions **AI** und vervollständigt so die Konfigurationsumkehr am metallierten stereogenen Kohlenstoffatom.

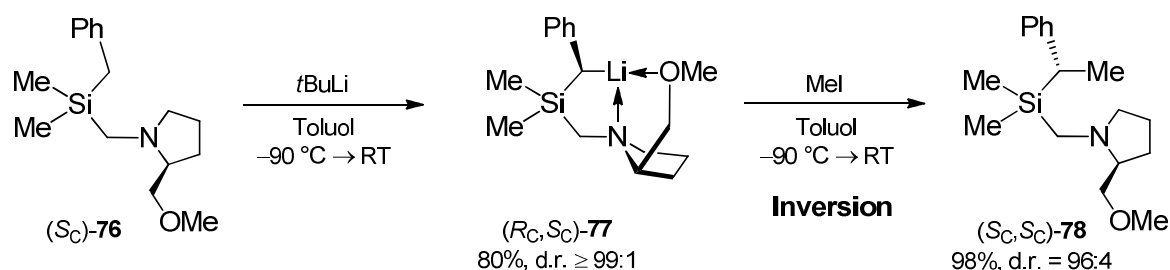
Der zuletzt genannte mechanistische Spezialfall (Schema 4.1, Mechanismus **C**) wurde insbesondere von *Fraenkel et al.* an Allyl- und Benzylsilanen, die in ihrem Molekülgerüst stickstoff- und sauerstofffunktionalisierte Seitenarme enthielten, eingehend studiert.^[56] Er wird aufgrund der Ähnlichkeit der beteiligten donorhaltigen Substituenten für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch zu behandelnden Molekülsysteme wohl die bedeutendste Rolle für Fragen hinsichtlich der Konfigurationsstabilität metallierter stereogener Zentren spielen.

4.2 Stereoselektive α -Lithiierung von chiralen Organosilanen und stereochemischer Verlauf der Umsetzungen

1989 berichteten *Chan* und *Pellon* über eine diastereoselektive Deprotonierung eines chiralen Benzylsilans [(S_C)-**76**] (Schema 4.2).^[57a] Als intramolekular koordinierendes Auxiliar diente (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP), das über eine an das Stickstoffatom gebundene Methylenbrücke vom Siliciumatom getrennt wird. In nachfolgenden Abfangreaktionen der lithiierten Spezies mit Methyljodid konnten sehr hohe Diastereoselektivitäten erzielt werden, die jedoch sehr stark von dem verwendeten Lösungsmittel abhingen (THF: d.r. = 75:25, Diethylether: d.r. \geq 98:2). In Ermangelung eines strukturellen Beweises und unter Bezugnahme auf die ihnen bekannte absolute Konfiguration des Abfangproduktes (S_C, S_C)-**78** postulierten die

Autoren für das Hauptdiastereomer des lithiierten Intermediats **77** unter Berücksichtigung ihnen plausibel erscheinender sterischer Gesichtspunkte die *S*-Konfiguration am carbanionischen Zentrum und folgerten daraus eine unter Retention verlaufende Abfangreaktion.^[57]

Erst die Einkristallröntgenstrukturanalyse der in optisch reiner Form erhaltenen metallierten Spezies (R_C, S_C)-**77**^[xx] durch *Strohmman et al.* im Jahr 2002 konnte detaillierten Aufschluss über den stereochemischen Verlauf dieser Umsetzung liefern (Schema 4.2).^[15a] Demnach erfolgt die Abfangreaktion von (R_C, S_C)-**77** mit Methyljodid zweifelsfrei unter Inversion der Konfiguration am metallierten Kohlenstoffatom. Ferner konnte die Stereochemie von (S_C, S_C)-**78** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des quarternisierten Ammoniumsalzes (S_C, S_C)-**78**·MeI bestätigt werden. Aus quantenchemischen Modellierungen geht hervor, dass angesichts der Größe der Orbitalkoeffizienten des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) der metallierten Spezies ein Angriff unter Retention und Inversion der Konfiguration prinzipiell gleichwahrscheinlich ist.^[15a] In Übereinstimmung mit ähnlichen Befunden an verwandten Systemen entscheidet folglich allein die sterische Abschirmung einer der beiden Seiten des Carbanions über einen Mechanismus entweder unter Inversion oder Retention der Konfiguration.^[15b,c,e]

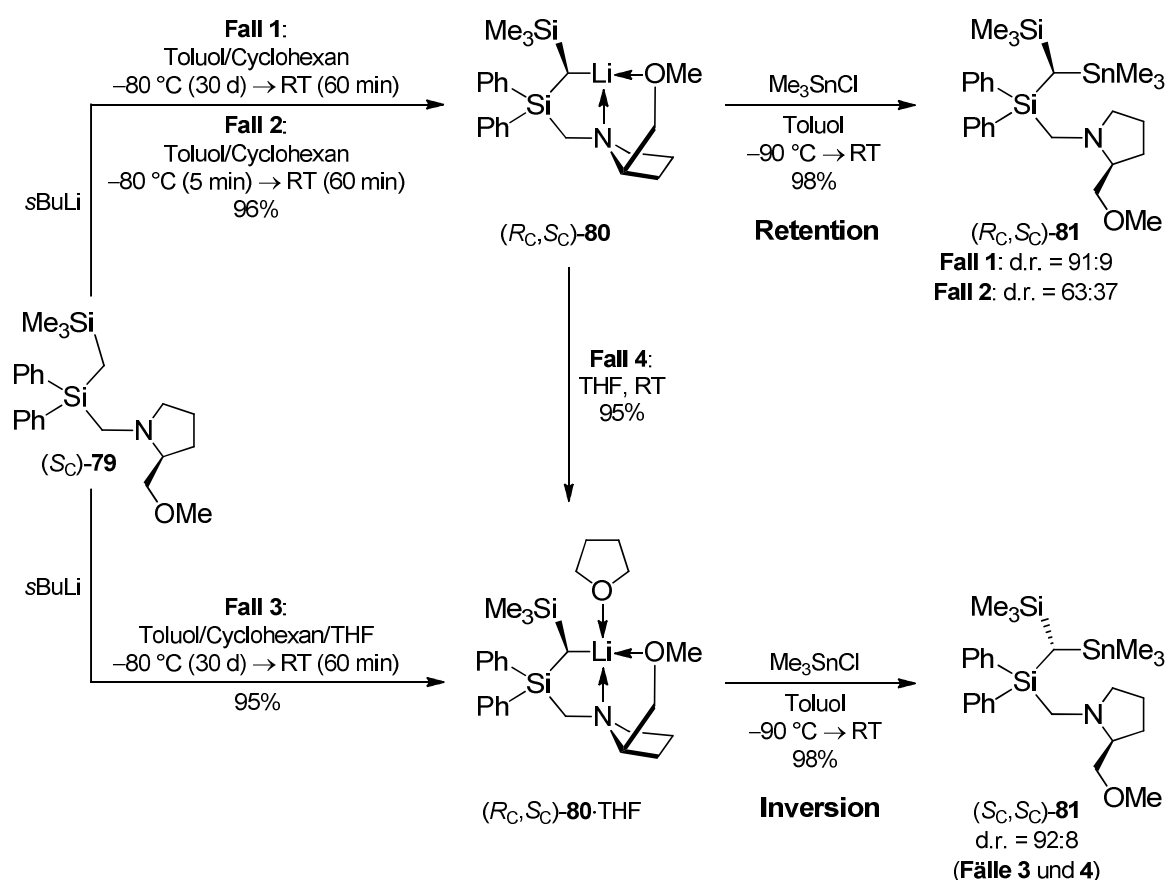


Schema 4.2 Diastereoselektive Lithiierung eines chiralen Benzylsilans und stereochemischer Verlauf der Abfangreaktion mit Methyljodid.

Strohmman und Mitarbeiter veröffentlichten 2005 einen Beitrag, in dem der stereochemische Verlauf der Umsetzung einer hoch diastereomerenangereicherten Organolithiumverbindung mit Chlortrimethylstannan allein über die Wahl des Lösungsmittels gesteuert werden konnte (Schema 4.3).^[15c] An diesem Beispiel lässt sich außerdem eindrucksvoll demonstrieren, wie durch einen einfachen Wechsel der Reaktionsbedingungen die Voraussetzungen für eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung geschaffen werden können. Es wurde gezeigt, dass das (trimethylsilyl)methylsubstituierte Organosilan (S_C)-**79** bei tiefen Temperaturen in einem Toluol/Cyclohexan-Gemisch unter kinetischer Kontrolle deprotoniert und nach Abfangreaktion die

^[xx] Angesichts einer experimentellen Elektronendichteuntersuchung an der zusätzlich von Quinuclidin koordinierten lithiierten Spezies [(R_C, S_C)-**77**·Quinuclidin] ist der Einfluss des Phenylringes an der Stabilisierung der carbanionischen Ladung als weitaus geringer einzustufen als bisher angenommen. Demnach bleibt die negative Ladung weitgehend am Benzylkohlenstoffatom lokalisiert und scheint vielmehr durch eine ausgeprägte positive Ladungskonzentration am benachbarten Siliciumatom ausgeglichen zu werden. Der α -Effekt des Siliciumatoms setzt sich folglich nicht nur aus einer Stabilisierung durch Polarisierung der Elektronendichte am metallierten Kohlenstoffatom, sondern auch aus einer auf starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Silicium und dem carbanionischen Zentrum basierenden Bindungsstärkung zusammen.^[15d]

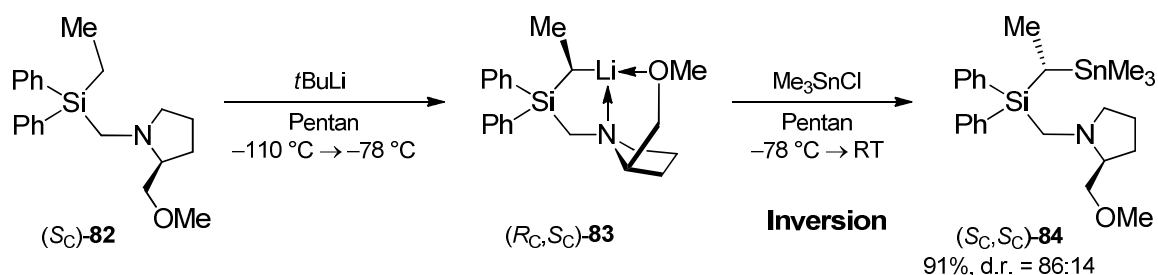
Zinnverbindung (R_C, S_C)-**81** in einem Diastereomerenverhältnis von 91:9 gebildet wird (Schema 4.3, Fall 1). Die absolute Konfiguration von (R_C, S_C)-**81** konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Ammoniumstannats (R_C, S_C)-**81**·H[Me₃SnCl₂] aufgeklärt werden. Erwärmt man hingegen die Reaktionsmischung nach Zugabe von *sec*-Butyllithium zu (S_C)-**79** innerhalb von fünf Minuten auf Raumtemperatur, so erhält man das Abfangprodukt (R_C, S_C)-**81** in einem Diastereomerenverhältnis von lediglich 63:37 (Schema 4.3, Fall 2). In beiden Fällen wurde die lithiierte Spezies vor den bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführten Abfangreaktionen jeweils für 60 Minuten an Raumtemperatur aufbewahrt. Eine ansonsten mit Fall 1 identische Reaktionssequenz in einem Toluol/Cyclohexan/THF-Gemisch lieferte erstaunlicherweise als Hauptdiastereomer das *S*-konfigurierte Produkt (S_C, S_C)-**81** (d.r. = 92:8) (Schema 4.3, Fall 3). Da die absoluten Konfigurationen am metallierten Kohlenstoffatom der beiden lithiierten Intermediate (R_C, S_C)-**80** und (R_C, S_C)-**80**·THF durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei als *R* identifiziert werden konnten, erfolgt somit die Substitutionsreaktion von (R_C, S_C)-**80** mit Chlortrimethylstannan im nichtkoordinierenden Lösungsmittelgemisch unter Retention (Schema 4.3, Fälle 1 und 2), in Anwesenheit von THF hingegen unter Inversion der Konfiguration am carbanionischen Zentrum (Schema 4.3, Fall 3). Überdies stellte sich heraus, dass die analoge Abfangreaktion einer diastereomerenangereicherten Probe von (R_C, S_C)-**80** (d.r. = 63:37) nach dem Zusatz einiger Tropfen THF an Raumtemperatur ebenfalls zu der *S*-konfigurierten Verbindung (S_C, S_C)-**81** in einem mit Fall 3



Schema 4.3 Diastereodivergender Verlauf der Umsetzung einer hoch diastereomerenangereicherten, α -disilylfunktionalisierten lithiumorganischen Verbindung.

identischen Diastereomerenverhältnis von 92:8 führte (Schema 4.3, Fall 4), was folglich auf eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung von **80** in Gegenwart von THF an Raumtemperatur schließen lässt.^[15c]

Beschränkten sich alle bisherigen diastereotopen Deprotonierungen von Organosilanen auf Verbindungen mit einem weiteren stabilisierenden Substituenten in α -Position zum metallierten stereogenen Kohlenstoffzentrum,^[15a-d,51b,53,56,57] so gelang 2012, in Fortführung der Studien zur diastereotopen Metallierung von Organosilanen, wiederum *Strohm* und Mitarbeitern erstmals auch die Darstellung der diastereomerenangereicherten α -silylsubstituierten Organolithiumverbindung (R_C, S_C)-**83** ohne die Notwendigkeit eines zusätzlichen stabilisierenden Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft zum carbanionischen Zentrum (Schema 4.4).^[15e] Sowohl für (R_C, S_C)-**83** als auch das stannylierte Abfangprodukt (S_C, S_C)-**84** in Form des quarternisierten Ammoniumiodids (S_C, S_C)-**84**·MeI konnte die absolute Konfiguration röntgenkristallographisch aufgeklärt werden und damit ein stereochemischer Verlauf unter Inversion der Konfiguration konstatiert werden. Die Vierfachkoordination eines jeden Lithiumatoms in der dimeren Molekülstruktur von (R_C, S_C)-**83** im Kristall lässt keine weitere Koordinationsstelle mehr frei, so dass bevorzugt ein Rückseitenangriff an der dem Lithiumzentrum abgewandten Seite des metallierten Kohlenstoffatoms unter Inversion der Konfiguration stattfindet.^[15e]



Schema 4.4 Diastereoselektive α -Lithiierung eines chiralen Ethylsilans.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Von Methoxysilanen zu Aminosilanen: Ein direkter Weg zu gemischten N,O-funktionalisierten Organosilanen

In diesem Kapitel wird die Einstufentransformation von Organomethoxysilanen zu gemischten N,O-funktionalisierten Organosilanen unter präparativen und theoretischen Gesichtspunkten behandelt. Im Anschluss an die Synthese neuer funktionalisierter Aminomethoxysilane wird unter Zuhilfenahme von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen eine detaillierte thermodynamische Betrachtung dieser ungewöhnlichen Substitutionsreaktion angestellt.^[xxi]

5.1.1 Einstufensynthese von Aminomethoxysilanen

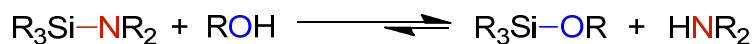
Das Einsatzspektrum von Amino- und Alkoxysilanen^[xxii] ist äußerst vielfältig und von großem präparativen sowie kommerziellen Interesse. Es reicht von einer Verwendung als Schutzgruppen in der Synthesechemie,^[60] über eine Funktionalisierung oberflächengebundener Silanolgruppen^[61] bis hin zu einem kontrollierten Aufbau siloxanbasierter Materialien.^[7] Alkoxysilane finden zudem Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen^[1a-d,j] und Aminoalkoxysilane werden sowohl als Gruppentransferreagenzien in Reaktionen mit Carbonylverbindungen^[10g,62] wie auch als chirale Reagenzien in der asymmetrischen Synthese eingesetzt.^[63] Moderne Entwicklungen in diesen Bereichen sind daher stets auf die Bereitstellung neuer, passender molekularer Vorstufen angewiesen, die ein genau auf die jeweiligen Bedürfnisse abgestimmtes Substituentenprofil besitzen. Gemischte Stickstoff,Sauerstoff-funktionalisierte Silane stellen unter der Vielzahl an Aminosilanen jedoch eine Seltenheit dar, was nicht zuletzt ihrer nur schwer zu realisierenden Synthese infolge der allgemein hohen Empfindlichkeit gegenüber Hydroxyfunktionen geschuldet ist, und spielen mithin in der präparativen Chemie bislang kaum eine Rolle.

Silicium-Stickstoff-Bindungen sind unter sauren, wässrigen oder alkoholischen Bedingungen nicht stabil,^[64] ein Befund, der in Einklang mit der hohen Stabilität der Silicium-Sauerstoffbindung steht (Schema 5.1).^[65] Aufgrund dieser thermodynamisch ungünstigen Gleichgewichtslage erfolgt daher die Knüpfung von Si–N-Bindungen in aller Regel über die Umwandlung von Halogensilanen mit primären und sekundären Aminen oder den entsprechenden Alkalimetallamiden.^[64a,66,xxiii]

^[xxi] Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: J. O. Bauer, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7212-7214.^[58]

^[xxii] Kürzlich wurde ausgehend von Chlorsilanen über eine elegante Synthese von Alkoxysilanen ohne die Erzeugung von HCl berichtet.^[59]

^[xxiii] Vor kurzem beschrieb unsere Arbeitsgruppe auch einen Zugang zu Si–NHR-Funktionen über eine Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung mittels primärer Lithiumamide.^[67]



Schema 5.1 Gleichgewichtslage der Reaktion von Aminosilanen mit hydroxyhaltigen Reagenzien.

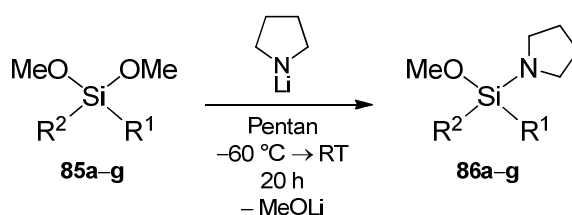
Eine einstufige Umwandlung siliciumgebundener Alkoxy- oder Aryloxygruppen in Si–N-Funktionen stellt dagegen eine Außergewöhnlichkeit in der Chemie des Siliciums dar und ist bislang nur für wenige Beispiele bekannt. Darüber hinaus scheinen diese Einstufenreaktionen nach allem vorher Gesagten sogar im Widerspruch zu den gängigen thermodynamischen Vorstellungen zu stehen. Frühe Berichte über eine direkte Synthese von Aminosilanen durch eine einstufige Substitution von Si–OR-Gruppen durch Alkalimetallamide stammen von *Schmitz-DuMont* und *Wannagat* aus den 1960er Jahren, allerdings erfolgten diese Substitutionen entweder unter extremen Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise in flüssigem Ammoniak, oder man bediente sich Phenoxysilanen, um so über die Bildung eines stabilisierten Anions die Gleichgewichtslage zugunsten des Aminosilans zu verschieben.^[17a-d] Eine durchaus ungewöhnliche Reaktion stellt dabei die direkte Substitution nichtstabilisierter Methoxygruppen durch einfache Lithiumamide dar. *Ikeuchi et al.* berichteten 2003 über diesen Reaktionstyp und konnten so eine Reihe von Amino- und Diaminodimethoxysilanen synthetisieren, die anschließend auf ihre Eignung als externe Elektronendonoren in der Polymerisation von Propylen getestet wurden.^[17e]

Bislang wurde jedoch weder ein Blick auf die thermodynamische Triebkraft dieses bemerkenswerten und ganz und gar nicht selbstverständlichen Einstufenverfahrens des Methoxy/Amino-Austausches geworfen noch wurde das Potential dieser Synthese von N,O-funktionalisierten Silanbausteinen für die Belange der siliciumbasierten Molekül- und Materialchemie hinreichend erkannt. In einem ersten Schritt soll daher die Synthesemethode, Si–OMe-Gruppen in Methoxysilanen einstufig in Si–NR₂-Funktionen zu überführen und dadurch gemischte N,O-funktionalisierte Silane aufzubauen, auf neue Substratmuster weiter ausgedehnt werden, um so besonders auch die präparativ interessante Klasse der α -donorfunktionalisierten Methoxysilane für diese Reaktion zugänglich zu machen.

Die Methoxysilane **85a–g** dienten als Ausgangsverbindungen, an denen die Umsetzung mit einem sekundären Lithiumamid untersucht werden sollte (Tabelle 5.1). Letzteres Reagenz wurde jeweils *in-situ* über eine Deprotonierung des freien Amins mit *n*Butyllithium in Pentan hergestellt und direkt für die nachfolgende Substitution verwendet. Die aliphatischen, aromatischen und α -donorfunktionalisierten Aminomethoxysilane **86a–g** konnten so in einer einzigen Stufe mit Ausbeuten bis zu 86% (Tabelle 5.1, **86c** und **86e**) erstmals dargestellt und damit ein einfacher Weg zu gemischten N,O-Silanen für zahlreiche synthetische Anwendungsmöglichkeiten geschaffen werden. Verbindungen mit Si–C–N-Strukturmotiven (Tabelle 5.1, **86e–g**) bilden eine industriell bedeutende Klasse von Silanen und zeigen eine außergewöhnliche Reaktivität in Hydrolyseprozessen (α -Effekt).^[68] Die Anwesenheit einer zusätzlichen Silicium-Stickstoff-Bindung neben weiteren Silicium-Sauerstoff-Bindungen birgt somit vielversprechendes Potential für den gezielten Aufbau komplexer siliciumbasierter Bau-

steine, die anderenfalls nur schwer zugänglich sind und weitere Funktionen im Molekülgerüst besitzen. Aufgrund der weit auf der rechten Seite liegenden Gleichgewichtslage einer Reaktion von Aminosilanen mit hydroxyhaltigen Reagenzien (Schema 5.1), sollte bei Umsetzungen gemischter N,O-funktionalisierter Silane zwischen der Si–N- und der Si–O-Bindung also effizient unterschieden und dadurch ein sukzessiver Austausch von NR₂- und OMe-Funktionen in Hydrolyse- beziehungsweise Alkoholyseprozessen erreicht werden können (Kapitel 5.2).

Tabelle 5.1 Synthese der Aminomethoxysilane **86a–g** über eine direkte Umsetzung von Methoxysilanen mit einem Lithiumamid.



Nr.	85	86	R ¹	R ²	Ausbeute [%]
1	85a	86a	1-Np	OMe	77
2	85b	86b	Ph	OMe	80
3	85c	86c	Ph	Ph	86
4	85d	86d	<i>t</i> Bu	OMe	40
5	85e	86e	Pyrrolidinomethyl	OMe	86
6	85f	86f	Piperidinomethyl	OMe	82
7	85g	(<i>rac</i>)- 86g	Piperidinomethyl	<i>t</i> Bu	35

5.1.2 Thermodynamische Betrachtung der direkten Methoxy/Amino-Substitution

Wie lässt sich nun die Richtung der Triebkraft dieser Austauschreaktionen aus einer molekularen Sicht auf die beteiligten Komponenten erklären? Dazu wurden quantenchemische Rechnungen auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d)^[69] durchgeführt, um einen detaillierten Einblick in die Thermodynamik der ablaufenden Prozesse zu erhalten.

In einem ersten Schritt wurde ein System, bestehend aus einem „nackten“ anionischen Stickstoffnucleophil und einem Methoxysilan, unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuumsmodells (Polarizable Continuum Model, PCM) näher betrachtet (Abbildung 5.1). Aus den Rechnungen zur Stabilität der Edukt- und Produktseite gelangt man zu einer exothermen Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von -52 kJ mol^{-1} , trotz des Aufbrechens einer starken Silicium-Sauerstoff-Bindung zugunsten einer thermisch schwächeren Silicium-Stickstoff-Bindung. Aufgrund der Anwesenheit dreier elektronegativer Si–OR-Gruppen ist sogar anzunehmen, dass das Siliciumzentrum eine höhere Koordinationszahl einer Substitution durchaus vorzieht und folglich eine stabile fünffach koordinierte Verbindung bildet. Derartige Fälle sind aus

Arbeiten von *Corriu* und *Holmes* bekannt, in welchen über die erfolgreiche Isolierung von Kaliumsalzen pentakoordinierter anionischer Alkoxy- und Aryloxysilikaten, sogar in Abwesenheit von Kronenethern, berichtet wird.^[30e,f,70] In der Tat liegt im vorliegenden Fall (Abbildung 5.1) die stabilste pentakoordinierte anionische Spezies, deren Phenyl- und Pyrrolidiny substituenten sich in äquatorialer Lage befinden (beziehungsweise deren elektronegativste Substituenten die axiale Position einnehmen), energetisch nur um 7 kJ mol⁻¹ höher als die Substitutionsprodukte.

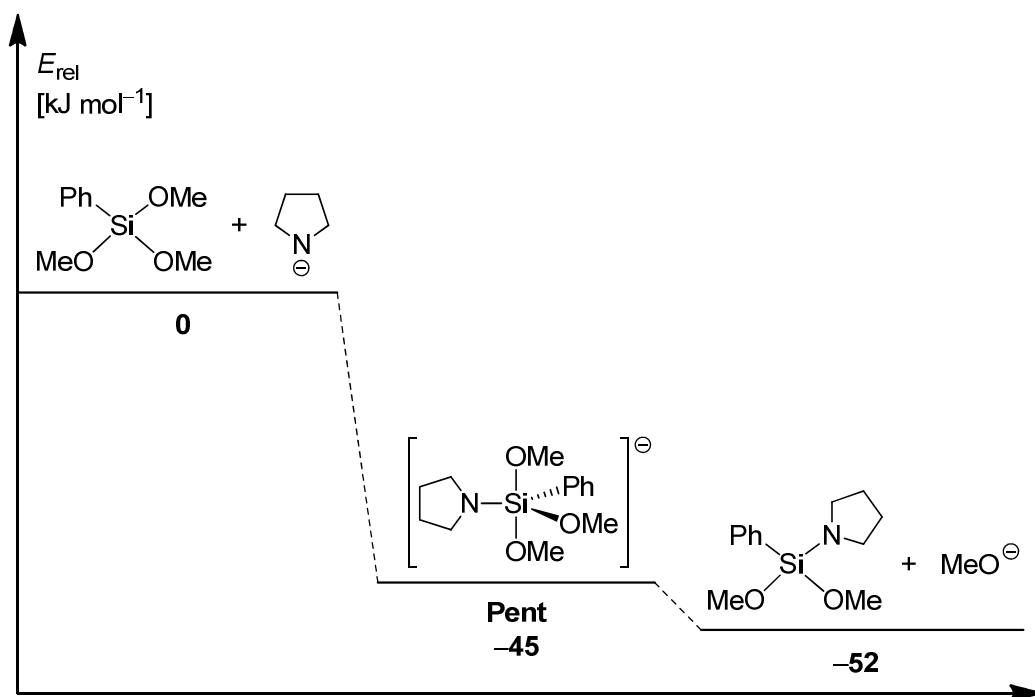


Abbildung 5.1 Ein anionisches Modell (PCM-Rechnung; Lösungsmittel: THF) zur thermodynamischen Stabilität von Edukten und Produkten der Substitution einer Methoxy- durch eine Aminogruppe [B3LYP/6-31+G(d)].^[69] Zahlenwerte in [kJ mol⁻¹].

Betrachtet man die Substitutionsreaktion in der Gasphase, so ändern sich die energetischen Verhältnisse drastisch (Abbildung 5.2). Die Energie der Produkte wird so stark angehoben, dass das pentakoordinierte Intermediat mit einer Bildungsenthalpie von -139 kJ mol⁻¹ nun die globale Minimumspezies wird. In diesem vereinfachten theoretischen Modell scheint die Eduktseite in etwa so stabil wie die Produktseite und der Prozess der Aminosilanbildung einem beinahe thermodynamisch indifferenten Gleichgewicht zu unterliegen.^[xxiv]

^[xxiv] Die anionische pentavalente Spezies dürfte wohl am besten ohne Gegenion mithilfe eines Lösungsmittelmodells (siehe PCM-Rechnung, Abbildung 5.1) beschrieben werden, um dadurch Schwierigkeiten einer korrekten Ladungsverteilung zwischen dem Molekülanion und dem Metallkation zu umgehen.

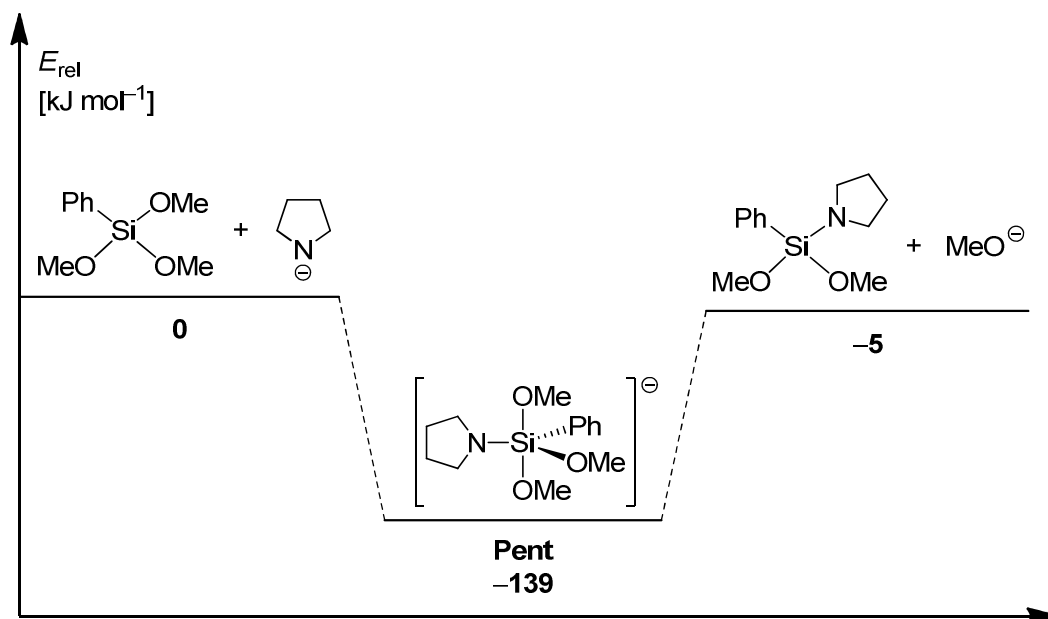


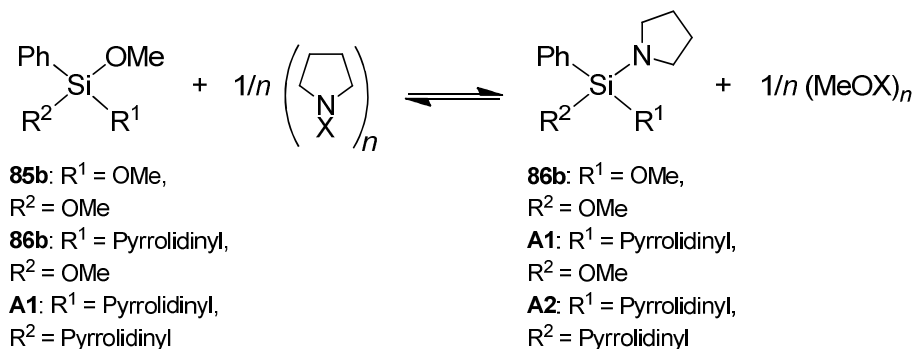
Abbildung 5.2 Ein vereinfachtes isoliertes, anionisches Modell (Gasphasenrechnung) zur thermodynamischen Stabilität von Edukten und Produkten der Substitution einer Methoxy- durch eine Aminogruppe [B3LYP/6-31+G(d)].^[69] Zahlenwerte in $[\text{kJ mol}^{-1}]$.

Um die Diskussion zur Thermodynamik der OMe/NR₂-Substitution zu vertiefen, soll in einem zweiten Schritt der Übergang von den freien Anionen zu lithiierten Reaktanten vollzogen werden, so dass nun auch metallspezifische Effekte in den Rechnungen Berücksichtigung finden, welche bei Verwendung von Metallamiden entscheidend zu der beobachteten Umkehrung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Amino- und Methoxysilan (Schema 5.1) beitragen dürften (Tabelle 5.2).

Bei einer Reaktion zwischen Trimethoxyphenylsilan und Lithiumpyrrolidid unter der Annahme monomerer Lithiumspezies des angreifenden Amids und des abgehenden Methoxidions gelangt man zu einer Reaktionsenthalpie von -49 kJ mol^{-1} (Tabelle 5.2, Nr. 1) und damit zu einem annähernd gleichen energetischen Resultat wie im Falle der angestellten PCM-Rechnungen für ein System mit „nackten“ Anionen (Abbildung 5.1). Dieser Befund legt nahe, dass die im Vergleich zum Amid bessere Stabilisierung der negativen Ladung im Methoxidanion einen essenziellen Faktor für die hohe Triebkraft der Austauschreaktion und die damit verbundene Umkehrung des chemischen Gleichgewichtes darstellt. Um noch einen Schritt weiter zu gehen, wurde auch noch die erste Koordinationssphäre des Lithiumkations zu der theoretischen Betrachtung hinzugezogen, indem tetramere Lithiumamid- und Lithiummethoxidaggregate als plausible Spezies in apolaren Lösungsmitteln angenommen wurden (Tabelle 5.2, Nr. 2).^[71] Mit einem Energiegewinn von 29 kJ mol^{-1} bekräftigen diese Rechnungen also die zusätzliche Bedeutung von metallunterstützten Aggregationseffekten für die beobachtete Richtung der Substitution. Ferner zeigen die Einträge 3 und 4 der Tabelle 5.2, dass diese Art der Reaktion auch eine sukzessive Substitution siliciumgebundener Methoxygruppen möglich macht, mit jedoch geringerer Exothermie. Wie angesichts der beobachteten Gleichgewichtslage bezüglich einer

Reaktion von Aminosilanen mit Hydroxyfunktionen nicht anders zu erwartet war, bestätigen die Rechnungen die hohe Endothermie ($+46 \text{ kJ mol}^{-1}$) der Substitution, sobald Pyrrolidin als Reaktant verwendet wird (Tabelle 5.2, Nr. 5).

Tabelle 5.2 Berechnete Reaktionsenthalpien der Überführung von Methoxysilanen in Aminosilane für ein isoliertes System (Gasphasenrechnung) unter Berücksichtigung von metallspezifischen Effekten [B3LYP/6-31+G(d)].^[69]



Nr.	X	n	R ¹	R ²	$\Delta E [\text{kJ mol}^{-1}]$
1	Li	1	OMe	OMe	-49
2	Li	4	OMe	OMe	-78
3	Li	4	Pyrrolidinyl	OMe	-61
4	Li	4	Pyrrolidinyl	Pyrrolidinyl	-60
5	H	1	OMe	OMe	+46

5.2 Chemoselektivität der Umsetzungen von Aminomethoxysilanen mit carbanionischen Nucleophilen und Hydroxyfunktionen

Die folgenden zwei Unterkapitel geben einen ersten Überblick über das reichhaltige Synthesepotenzial der neu synthetisierten N,O-Silane in Reaktionen mit carbanionischen Nucleophilen und Verbindungen, die im Besitz von Hydroxyfunktionen sind, und schaffen damit gewissermaßen die Grundlage für die anschließende Präsentation des ersten stereokontrollierten Verfahrens zur Darstellung konfigurationsstabiler, siliciumstereogener N,O-funktionalisierter Verbindungen (Kapitel 5.3).

5.2.1 Reaktivität gegenüber Organolithiumreagenzien

Tabelle 5.3 zeigt die Reaktion der Aminomethoxysilane **86a,d,e** mit aromatischen und aliphatischen Nucleophilen, wodurch die racemischen Verbindungen (*rac*)-**87a–d** in Ausbeuten von 61–78% erhalten wurden. Augenscheinlich bleibt dabei die Silicium-Stickstoff-Bindung intakt und es erfolgt chemoselektiv nur die Substitution einer Methoxygruppe. Aminofunktionen

sowohl im Reagenz als auch im Substrat werden bei diesen Transformationen toleriert (Tabelle 5.3, Nrn. 2 und 4), so dass sich also vielseitige Substitutionsmuster erzeugen lassen.

Tabelle 5.3 Chemoselektivität der Umsetzung von Aminomethoxysilanen mit carbanionischen Nucleophilen.

$$\text{MeO-Si(MeO)(R}^1\text{)-N-pyrrolidine} \xrightarrow[\text{-MeOLi}]{\text{R}^2\text{Li, Et}_2\text{O, -80}^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT, 20 h}} \text{MeO-Si(R}^2\text{)(R}^1\text{)-N-pyrrolidine}$$

86a,d,e **(rac)-87a-d**

Nr.	R ¹	R ²	(rac)-87	Ausbeute [%]
1	1-Np	Ph	(rac)-87a	78
2	1-Np	2-(CH ₂ NMe ₂)C ₆ H ₄	(rac)-87b	61
3	<i>t</i> Bu	Ph	(rac)-87c	66
4	Pyrrolidinomethyl	<i>t</i> Bu	(rac)-87d	67

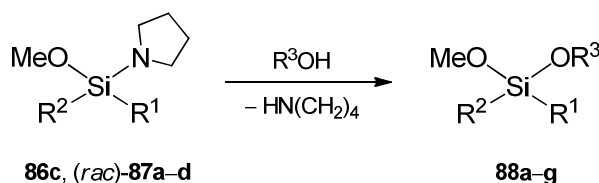
Auf die bemerkenswert hohe Stabilität von Si–N-Bindungen gegenüber Alkylolithiumreagenzien machten auch *Speier* und Mitarbeiter aufmerksam, als sie Aminovinylsilane als geeignete Monomere für eine durch *n*Butyllithium initiierte anionische Polymerisation von Vinylsilanen entdeckten, was die so zugänglichen Polymere zu weiteren Folgereaktionen befähigte und beispielsweise nach kontrollierter Hydrolyse zu ungewöhnlichen Polymeren mit einem „leiterartigen“ Vernetzungsgrad führte.^[72] Allerdings trifft die Beständigkeit der Silicium-Stickstoff-Bindung gegenüber nucleophilen Angriffen nicht auf alle Arten carbanionischer Nucleophile zu. *Wada* und Mitarbeiter berichteten in diesem Zusammenhang nämlich über eine Ringöffnungsreaktion an 1,3-Oxazasilacyclopentanen mit Grignard-Reagenzien, die ausschließlich mit einem Silicium-Stickstoff-Bindungsbruch einherging.^[10h]

5.2.2 Von Aminomethoxysilanen zu Siloxanbausteinen mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionen

Aminosilane bilden eine weitverbreitete, atomökonomische Klasse von Silylierungsreagenzien zur Funktionalisierung oberflächengebundener Silanolgruppen in mesoporösen Silicaten und besitzen eine Reihe von Vorteilen gegenüber Chlor- und Alkoxysilanen. Milde Bedingungen und eine relativ langsame Oberflächenreaktion machen auch monofunktionelle Belegungen möglich. Durch thermische Desorption lassen sich die Materialien zudem leicht von überschüssigem Aminosilan sowie der aminhaltigen Nebenprodukte wieder befreien. Eine Verwendung von Chlor- und Alkoxysilanen erfordert hingegen drastischere Reaktionsbedingungen, in der Regel höhere Temperaturen und stöchiometrische Mengen eines Amins. Die Folge sind unerwünschte

Nebenprodukte (Alkohole und Ammoniumsalze) und ein weitgehend unkontrollierter Funktionalisierungsgrad.^[64] In jüngerer Zeit kündigte sich auf dem Gebiet neuer siloxanbasierter Materialien außerdem ein verstärktes Interesse an kontrollierbaren Syntheserouten zu Organoalkoxysiloxanen mit wohldefinierten Strukturen an.^[7b-d,f] Bislang existieren jedoch kaum Zugänge zu solchen gemischtfunktionalisierten Siloxaneinheiten. Aminomethoxysilane sind daher willkommene Syntheseintermediate, die, wie bereits gezeigt wurde, ein vielgestaltetes Funktionalitätsmuster aufweisen können. Es soll nun im Folgenden untersucht werden, ob in Reaktionen mit hydroxyhaltigen Reagenzien (Silanole, Alkohole, Wasser) effizient zwischen den beiden Heteroatomfunktionen differenziert wird (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4 Chemoselektivität der Umsetzung von Aminomethoxysilanen mit hydroxyfunktionalisierten Reagenzien.



Nr.	R ¹	R ²	R ³	88	Ausbeute [%]
1 ^[a]	Ph	Ph	SiPh ₃	88a	99 ^[f]
2 ^[b]	1-Np	Ph	SiPh ₃	(rac)- 88b	40 ^[g]
3 ^[c]	1-Np	Ph	1-Np	(rac)- 88c	63
4 ^[c]	1-Np	Ph	Ph	(rac)- 88d	42
5 ^[c]	1-Np	2-(CH ₂ NMe ₂)C ₆ H ₄	SiPh ₃	(rac)- 88e	80
6 ^[d]	Pyrrolidinomethyl	<i>t</i> Bu	SiPh ₃	(rac)- 88f	98 ^[h]
7 ^[e]	<i>t</i> Bu	Ph	H	(rac)- 88g	56

[a] Et₂O, RT, 30 h. [b] Et₂O, RT, 20 h. [c] Toluol, ΔT, 4 h. [d] Et₂O, RT, 48 h. [e] THF, RT, 24 h, AcOH (kat.). [f] Verbindung **88a** wurde vor der Umkristallisation in spektroskopisch reiner Form erhalten. [g] Ausbeute nach Umkristallisation aus Diethylether. [h] Ausbeute bezieht sich auf das Rohprodukt.

Die Umsetzung von **86c** mit Triphenylsilanol führte nach einer Reaktionszeit von 30 h quantitativ und hoch chemoselektiv zu dem unsymmetrischen Disiloxan **88a**, das noch immer im Besitz einer weiteren reaktiven, hydrophilen Methoxyfunktion ist (Tabelle 5.4, Nr. 1). Die gleiche Reaktion wurde auch verwendet, um die racemischen arylsubstituierten Disiloxane (rac)-**88b** und (rac)-**88e** (Tabelle 5.4, Nrn. 2 und 5) sowie den ersten Vertreter eines α-donorfunktionalisierten Methoxydisiloxans [(rac)-**88f**] zu synthetisieren (Tabelle 5.4, Nr. 6). Auch andere hydroxyhaltige Reagenzien, wie beispielsweise aromatische Alkohole (Tabelle 5.4, Nrn. 3 und 4) gehen die Austauschreaktion ein und führen somit zu einer seltenen Klasse von Siloxanen, die sowohl eine Alkoxy- als auch Aryloxygruppe tragen, deren feine Reaktivitätsabstufung wiederum synthetisch genutzt werden könnte. Schließlich konnte in einer säurekatalysierten Um-

setzung mit Wasser sogar das Methoxysilanol (*rac*)-**88g** dargestellt werden (Tabelle 5.4, Nr. 7), ein Repräsentant eines seltenen Verbindungstyps, für den es bislang kaum Darstellungswege gibt.^[10b,f]

Verbindungen **88a** und (*rac*)-**88b** konnten einkristallin erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (Abbildung 5.3 und Kap. 7.4.2). **88a** kristallisierte aus Pentan/Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* 1 und weist mit 150.72(9)° einen gegenüber dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) deutlich aufgeweiteten Si2–O1–Si1-Winkel auf. Dieselbe Atomgruppierung nähert sich im 1-naphthylsubstituierten Methoxydisiloxan (*rac*)-**88b**, das aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C*2/*c* kristallisierte, mit einem Winkel von 164.97(9)° sogar noch weit mehr einer linearen Anordnung an (Abbildung 5.3).

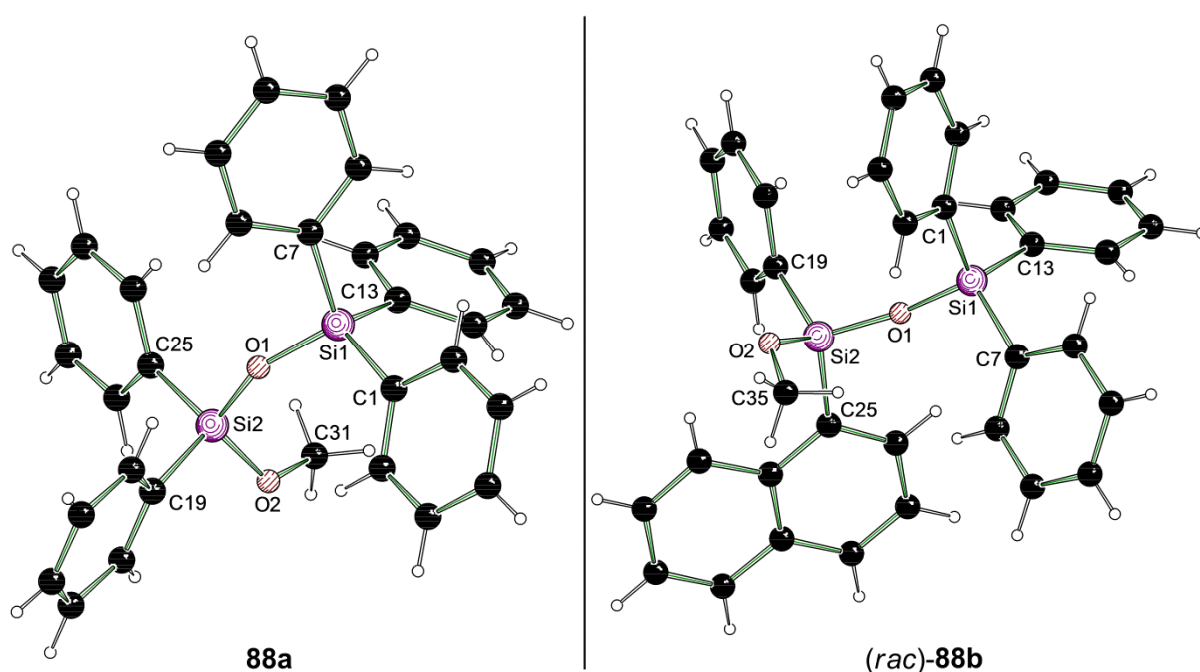


Abbildung 5.3 Molekülstrukturen von **88a** (links) und (*rac*)-**88b** (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **88a**: C1–Si1 1.852(2), C7–Si1 1.856(2), C13–Si1 1.8630(19), C19–Si2 1.8498(19), C25–Si2 1.857(2), O1–Si2 1.6175(14), O1–Si1 1.6290(14), O2–Si2 1.6197(15), Si2–O1–Si1 150.72(9), O1–Si2–O2 114.10(8), C31–O2–Si2 125.15(14). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (*rac*)-**88b**: C1–Si1 1.8565(18), C7–Si1 1.8608(19), C13–Si1 1.8627(19), C19–Si2 1.840(2), C25–Si2 1.8782(19), O1–Si2 1.6087(13), O1–Si1 1.6230(12), O2–Si2 1.6256(13), Si2–O1–Si1 164.97(9), O1–Si2–O2 110.17(7), C35–O2–Si2 122.61(13).

In einer kürzlich angefertigten, theoretischen Studie zur Natur der Silicium-Sauerstoff-Bindung in Siloxanen kommen *Weinhold* und *West* zu dem Schluss, dass eine ausgeprägte hyperkonjugative, resonanzartige Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am Sauerstoffatom (n_O) und vicinalen antibindenden σ^*_{SiC} -Orbitalen maßgeblich für die im Vergleich zum homologen Ethergerüst deutlich herabgesetzte Basizität der Si–O–Si-Einheit verantwortlich ist.^[74] Die Autoren stellen damit der überwiegend ionischen Beschreibung^[75] einer Silicium-Sauerstoff-Bindung ein plausibles Bindungsmodell auf molekularorbitaltheo-

retischer Grundlage gegenüber.^[xxv] Die starke Si–O–Si-Winkelaufweitung in Disiloxanen, wie sie auch in den oben beschriebenen Kristallstrukturen gefunden wurde, ist in diesem verfeinerten Resonanzbild die Folge von Elektronegativitäts- und Hybridisierungseffekten, die sich aus der Regel von Bent ableiten lassen und über eine effektive $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiC}}$ -Hyperkonjugation noch zusätzlich verstärkt werden.^[74,76]

5.3 Eine substratkontrollierte, hoch diastereoselektive Synthese siliciumstereogener Aminomethoxysilane: Ein einfacher Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Siloxanen

Dieses Kapitel widmet sich der Entwicklung einer neuartigen asymmetrischen Route, die zu siliciumstereogenen N,O-funktionalisierten Organosilanen mit exzellenten optischen Reinheiten führen wird. Untersuchungen zur Stereokonvergenz und Konfigurationsstabilität eines Aminomethoxysilans werden erste Hinweise auf einen mehrstufigen, kinetisch kontrollierten Substitutionsmechanismus liefern, die schließlich, wie später in dieser Arbeit (Kap. 5.6) zu zeigen sein wird, in ein schlüssiges mechanistisches Bild einfließen werden. Ferner wird am Ende dieses Kapitels ein eleganter Weg aufgezeigt, wie ein kontrollierter Aufbau von Siloxaneinheiten mit siliciumzentrierter Chiralität und unterschiedlichen Sauerstofffunktionen erfolgen kann, um in gleichem Zuge den stereochemischen Verlauf dieser letztgenannten Transformationen an siliciumchiralen Aminomethoxysilanen aufzuklären.^[xxvi]

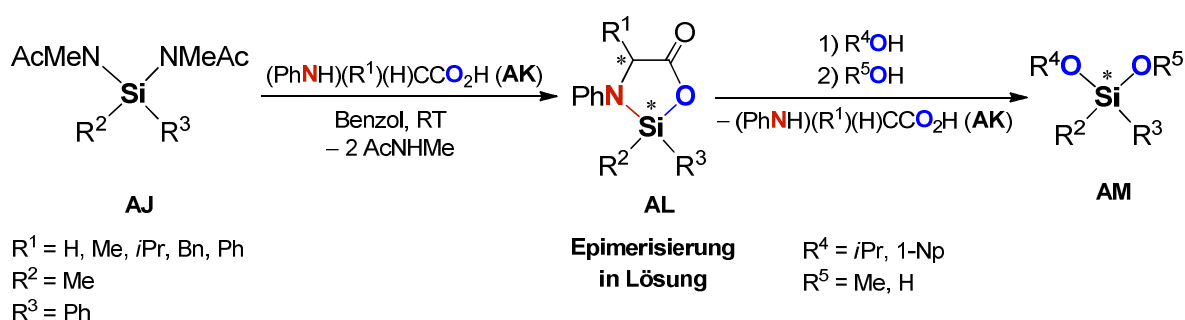
5.3.1 Wichtige Vorarbeiten zur Darstellung siliciumstereogener N,O-Silane

Mitte der 1960er Jahre beschrieben *Klebe* und *Finkbeiner* zum ersten Mal einen Zugang zu siliciumstereogenen N,O-funktionalisierten Silanen (**AL**), die eine Silylester- (Si–OCOR) und eine Silylaminfunktion (Si–NR₂) im Molekülgerüst besitzen, ausgehend von Bis(N-methylacetamido)diorganosilanen (**AJ**) über eine reagenzkontrollierte Reaktion mit N-Phenylalanin und verschiedenen davon abgeleiteten Derivaten (**AK**) (Schema 5.2).^[10a,b] Die beiden Diastereomere der Oxazasilacyclen **AL** wurden in ungleichen Mengenverhältnissen (für R¹ = Me: d.r. ≈ 2:1) gebildet und sind bezüglich des stereogenen Siliciumzentrums konfigurativ instabil; Konzentration und Kristallisation bewirkte eine Gleichgewichtsverschiebung des Epimerisierungsprozesses hin zu dem thermodynamisch stabileren Diastereomer, wobei die verbleibende Mutterlösung nach Kristallisation des Hauptdiastereomers das gleiche Diastereomerenverhältnis wie die

^[xxv] Weitgehende Einigkeit dürfte hier allerdings über die unbedeutende Rolle eines partiellen (p_O–d_{Si})π-artigen Mehrfachbindungsanteils an der Si–O-Bindung herrschen.^[75a]

^[xxvi] Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 738-742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 720-724.^[77]

ursprüngliche Lösung zeigte. Nach erneuter Lösung des optisch reinen, stabileren Diastereomers stellte sich wiederum das in Lösung vorliegende Gleichgewichtsverhältnis beider Stereoisomere ein. Infolge eines Austauschs des an Stickstoff gebundenen Phenylrests durch eine Methylbeziehungsweise *iso*-Propylgruppe wurde eine Epimerisierung der Produktisomere unterbunden, so dass zum Beispiel in letzterem Fall eine wiederholte Kristallisation zur Anreicherung des Mindermengendiastereomers in Lösung führte. Offenbar besitzt der Phenylring innerhalb des ROCO–Si–NPhR-Strukturmotivs eine tragende Funktion im Umlagerungsprozess. Die Autoren zeigten ferner, dass die Amino- und Esterfunktionen in den Verbindungen **AL** von Alkoholen und Wasser sukzessive ersetzt werden können (Schema 5.2). Die Ringöffnungsprodukte der ersten Substitution (Austausch der Si–NR₂-Funktion) erwiesen sich jedoch als konfiguratativ sehr labil, so dass die Enantiomerenreinheit der Siloxane **AM** im Wesentlichen über die Epimerisierungsgeschwindigkeit der offenkettigen Silylesterintermediate kontrolliert wird, da für die Endprodukte **AM** selbst nach Wochen keine Racemisierung beobachtet wurde. Als Grund für die große Epimerisierungsneigung sowohl der cyclischen wie auch der ringoffenen Silylester wird die Labilität der Si–OCOR-Bindung angeführt.^[10a,b]

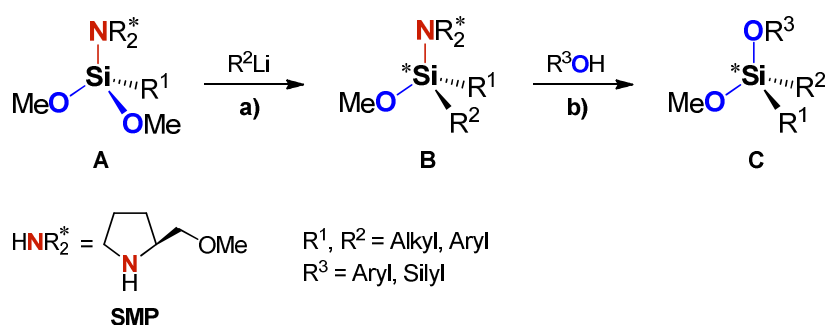


Schema 5.2 Von α -Aminosäuren abgeleitete, chirale Oxazasilacyklen (**AL**) als erste Vertreter siliciumstereogener N,O-Silane.

5.3.2 Erzeugung von siliciumzentrierter Stereogenität über eine nucleophile Substitution mit lithiumorganischen Reagenzien

In einem vorausgehenden Kapitel (Kap. 5.1) wurde über eine Methode berichtet, Si–OMe-Gruppen in Methoxysilanen einstufig in Si–NR₂-Funktionen zu überführen und so gemischte N,O-funktionalisierte Silane aufzubauen.^[58] Inspiriert durch die großen Erfolge des chiralen, koordinierendenamins (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) in der stereoselektiven α -Lithiierung von Organosilanen^[15] stellte sich daher die Frage, ob dieses cyclische Amin auch für eine effektive chirale Induktion bei einer Substitution am Siliciumzentrum sorgt. Im Folgenden wird nun ein substratkontrollierter und hoch diastereoselektiver Zugang zu siliciumstereogenen Stickstoff,Sauerstoff-funktionalisierten Organosilanen (**B**) in nur zwei Stufen ausgehend von kommerziell erhältlichen Verbindungen präsentiert (Schema 5.3). Unter Nutzung der unter-

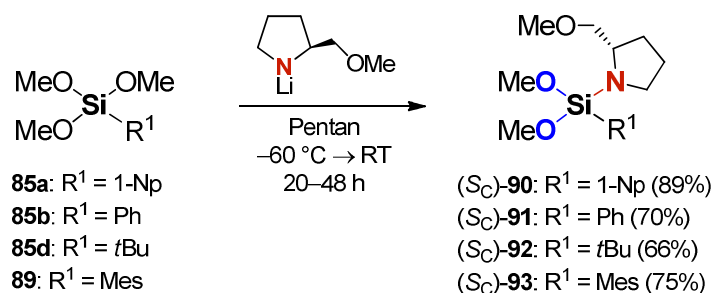
schiedlichen Reaktivität von Si–N- und Si–O-Bindungen eignen sich die so zugänglichen molekularen Vorstufen **B** dafür, chirale Informationen gezielt in siloxanbasierte Materialien einzubringen. Eine anschließende Abspaltung der chiralen Aminogruppe^[16] durch hydroxyhaltige Reagenzien sollte so beispielsweise einen einfachen Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten und vielseitig funktionalisierten siliciumstereogenen Siloxanbausteinen (**C**) ermöglichen (Schema 5.3).



Schema 5.3 Aminomethoxysilane (**B**) mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren als Synthesebausteine für chirale siloxanbasierte Verbindungen (**C**).

Als geeignete Ausgangsverbindungen, an denen die nachfolgenden diastereoselektiven Substitutionen durchgeführt werden sollten, wurden die auxiliarsubstituierten Dimethoxysilane (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** gewählt. Deren Synthese erfolgte in guten Ausbeuten (bis 89%) durch Umsetzung der Trimethoxysilane **85a,b,d** und **89** mit dem Lithiumamid von SMP (Schema 5.4), das wie im Falle von Pyrrolidin (Kap. 5.1.1) für jede Reaktion *in-situ* aus dem freien Amin und *n*Butyllithium neu hergestellt wurde. Mit den chiralen Vorstufen (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** stand nun erstmals ein dialkoxyfunktionalisiertes Verbindungsmuster für eine stereoselektive Substitutionsreaktion zur Verfügung, in welchem das Siliciumzentrum nicht in ein cyclisches System eingebunden war. Die Aminodimethoxysilane (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** reagierten während des langsamen Erwärmens von –80 °C auf Raumtemperatur hoch stereokontrolliert mit Alkyl- und Aryllithiumreagenzien unter Substitution einer Methoxygruppe (Tabelle 5.5).^[xxvii] Die chirale Aminofunktion war nicht nur für eine hohe stereochemische Induktion bei dem diastereotop differenzierenden nucleophilen Angriff am Siliciumzentrum verantwortlich, sondern erwies sich auch gegenüber Organolithiumverbindungen als äußerst beständig. Die siliciumstereogenen Silane **94a–i** wurden ohne die Notwendigkeit eines vorgelagerten optischen Anreicherungsschrittes unmittelbar nach der Reaktion bereits in hohen bis hervorragenden Diastereomerenreinheiten und mit sehr guten isolierten Ausbeuten (bis 94%) erhalten. Die besten stereochemischen Ergebnisse (Tabelle 5.5, Nrn. 7 und Nr. 8) wurden ausgehend von dem Mesitylsilan (*S_C*)-**93** mit Phenyllithium und 3,5- Bis(trifluor-

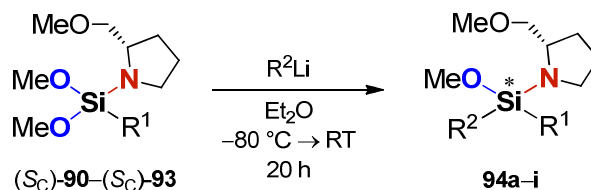
^[xxvii] Bis(trifluormethyl)phenyllithium wurde vor jeder Reaktion (Tabelle 5.5, Nrn. 2, 8 und 10) *in-situ* über einen Brom/Lithium-Austausch hergestellt. Die *in-situ*-Darstellung von 2-(Dimethylaminomethyl)phenyllithium erfolgte jeweils über eine dirigierende ortho-Metallierung (Tabelle 5.5, Nr. 3).



Schema 5.4 Synthese der chiralen, auxiliarsubstituierten Ausgangsverbindungen (S_C)-**90**–(S_C)-**93**.

methyl)phenyllithium erzielt (**94f** und **94g**; d.r. ≥ 99:1). Die Reaktion von (S_C)-**90** mit *iso*-Propyllithium (Tabelle 5.5, Nr. 5) verlief mit höherer Diastereoselektivität (d.r. = 95:5) als die Umsetzungen von (S_C)-**90** mit aromatischen Nucleophilen (Tabelle 5.5, Nrn. 1–3). Die *tert*-butylsubstituierte Ausgangsverbindung (S_C)-**92** zeigte eine merklich verminderte Reaktivität gegenüber einer nucleophilen Substitution (Tabelle 5.5, Nr. 10); trotz eines nur geringen Umsatzes (50% nach 4 Tagen) konnte **94i** jedoch mit sehr hoher Stereokontrolle (d.r. = 96:4) synthetisiert werden.

Tabelle 5.5 Diastereoselektive Darstellung siliciumstereogener N,O-funktionalisierter Organosilane.



Nr.	R ¹	R ²	94	Ausbeute [%]	d.r. ^[b,c]
1	1-Np	Ph	94a	93	88:12 ^[d]
2	1-Np	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	94b	75	92:8
3	1-Np	2-(CH ₂ NMe ₂)C ₆ H ₄	94c	77	91:9 ^[e]
4	1-Np	<i>n</i> Bu	94d	86	91:9
5	1-Np	<i>i</i> Pr	94e	91	95:5
6	Ph	1-Np	94a	83	88:12
7	Mes	Ph	94f	81	≥ 99:1
8	Mes	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	94g	84	99:1
9	Mes	<i>i</i> Pr	94h	94	91:9
10	<i>t</i> Bu	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	94i	36 ^[a]	96:4

[a] 50% Umsatz nach 4 Tagen. [b] Das Diastereomerenverhältnis wurde anhand der ¹H-NMR-Spektren durch Integration entsprechender basisliniengetrennter Resonanzsignale der Diastereomere bestimmt. [c] Die Diastereomere wurden in enantiomerenreiner Form (≥ 99% ee) erhalten. [d] Nach Umkristallisation aus Pentan wurde **94a** diastereomerenrein (d.r. ≥ 99:1) in 60% Ausbeute erhalten. [e] **94c** wurde in Form des BH₃-Adduktes diastereomerenrein (d.r. ≥ 99:1) erhalten.

Das Hauptdiastereomer des Aminomethoxysilans **94a** (d.r. = 88:12) kristallisierte aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ und konnte dadurch in stereochemisch reiner Form (d.r. $\geq 99:1$) erhalten werden (Abbildung 5.4, links und Kap. 7.4.3). Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde die absolute Konfiguration am Siliciumzentrum von **94a** als S_{Si} aufgeklärt. Von Verbindung **94c** (d.r. = 91:9) konnten erst nach Derivatisierung zu dem Aminoboran **94c**·BH₃ optisch reine Einkristalle des Hauptdiastereomers erhalten werden, welche ebenso eine Zuordnung der absoluten Konfiguration zuließen (Abbildung 5.4, rechts und Kap. 7.4.3).^[xxviii] (S_C, S_{Si})-**94c**·BH₃ kristallisierte aus Diethylether im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_1$. Mit einem durchschnittlichen Wert von 109.47° [(S_C, S_{Si}) -**94a**] und 109.48° [(S_C, S_{Si}) -**94c**·BH₃] entsprechen die Winkel um das Siliciumzentrum in beiden Verbindungen nahezu exakt dem Wert eines idealen Tetraederwinkels von 109.5°. Die an das Siliciumatom gebundene Aminogruppe weist mit einer Winkelsumme von 358.6(4)° [(S_C, S_{Si}) -**94a**] beziehungsweise 357.0(5)° [(S_C, S_{Si}) -**94c**·BH₃] jeweils eine stark ausgeprägte trigonal-planare Geometrie um das Stickstoffatom auf, was darauf hindeutet, dass die Elektronendichte des Stickstoffatoms aufgrund von Polarisierungseffekten durch das benachbarte Siliciumzentrum stabilisiert wird.^[64a,72,78] Damit lässt sich wohl auch erklären, warum der Methoxymethylseitenarm keinerlei Tendenz zu einer intramolekularen Koordination an das Siliciumzentrum zeigt.

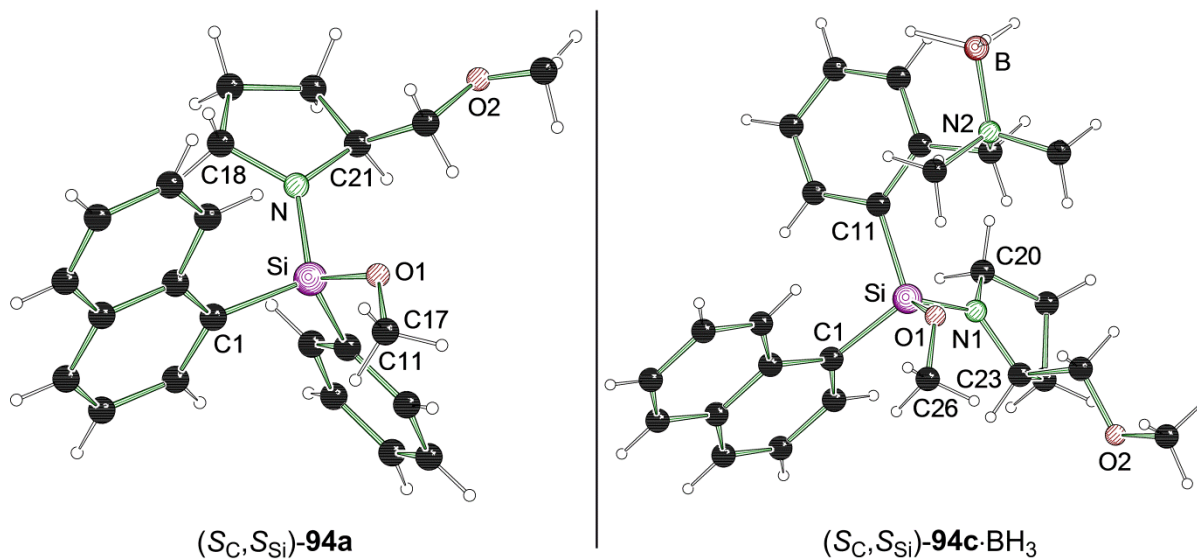
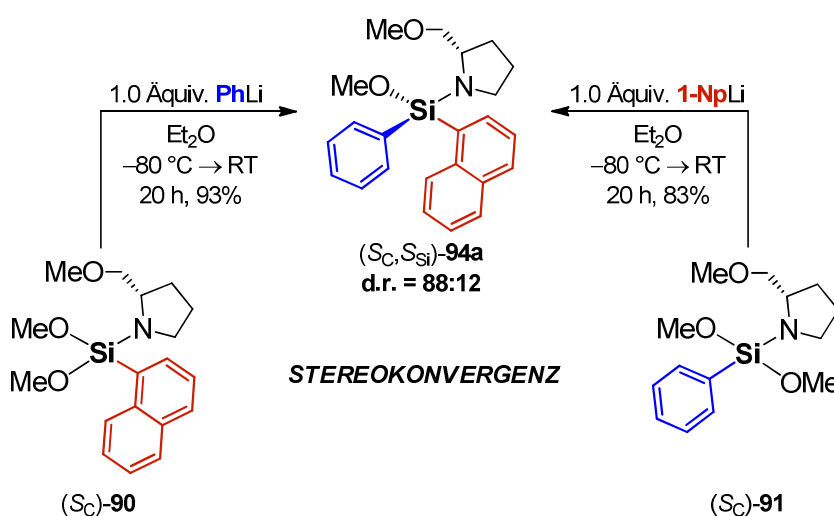


Abbildung 5.4 Molekülstrukturen von (S_C, S_{Si})-**94a** (links) und (S_C, S_{Si})-**94c**·BH₃ (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (S_C, S_{Si})-**94a**: C1–Si 1.8775(12), C11–Si 1.8664(18), N–Si 1.6994(15), O1–Si 1.6439(13), C18–N–C21 109.35(15), C18–N–Si 126.42(13), C21–N–Si 122.86(12), C17–O1–Si 125.08(12), O1–Si–N 109.45(8), O1–Si–C11 108.13(7), N–Si–C11 109.87(7), O1–Si–C1 110.41(7), N–Si–C1 109.22(7), C11–Si–C1 109.74(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (S_C, S_{Si})-**94c**·BH₃: B–N2 1.631(4), C1–Si 1.880(2), C11–Si 1.878(2), N1–Si 1.705(2), O1–Si 1.6390(17), C23–N1–C20 109.7(2), C23–N1–Si 124.37(17), C20–N1–Si 122.92(16), C26–O1–Si 129.11(16), O1–Si–N1 108.30(10), O1–Si–C11 111.85(10), N1–Si–C11 107.11(10), O1–Si–C1 108.28(10), N1–Si–C1 112.09(10), C11–Si–C1 109.25(10).

^[xxviii] Die unterschiedlichen relativen Konfigurationen von (S_C, S_{Si})-**94a** und (S_C, S_{Si})-**94c**·BH₃ lassen keinen Analogieschluss über die absoluten Konfigurationen am Siliciumzentrum der Silane **94b** und **94d–i** zu.

Aus diesen strukturellen Parametern wird aber noch eine weitere Hypothese gestützt. Infolge der erhöhten Elektronendichte des stickstoffsubstituierten Siliciumzentrums sollte zwar einerseits dessen Elektrophilie und damit die Reaktivität abnehmen, gleichzeitig sollte die Selektivität für eine Differenzierung der beiden diastereotopen Methoxygruppen während des nucleophilen Angriffs aber zunehmen. Für eine ausführliche Diskussion von Reaktivität und Selektivität sei jedoch an dieser Stelle auf Kapitel 5.6 verwiesen, in welchem die hier aus vornehmlich präparativer Sicht behandelten Reaktionen von ihrer mechanistischen Seite näher beleuchtet werden.

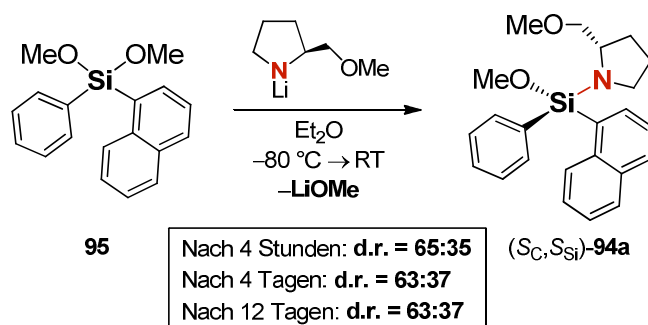
Bei genauerer Betrachtung von Tabelle 5.5 fällt desweiteren auf, dass sowohl (*S*)-**90** mit Phenyllithium (Tabelle 5.5, Nr. 1) wie auch (*S_C*)-**91** mit 1-Naphthyllithium (Tabelle 5.5, Nr. 6) in einer stereokonvergenten Reaktion zu dem gleichen *S_C,S_{Si}*-konfigurierten Hauptdiastereomer von **94a** reagierten und dabei das gleiche Diastereomerenverhältnis von 88:12 lieferten (Schema 5.5). Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die beiden Reaktionen nicht über denselben Mechanismus verlaufen können. Das Mindermengendiastereomer (*S_C,R_{Si}*)-**94a** ist zudem konfiguratativ stabil und ließ sich nach Kristallisation von (*S_C,S_{Si}*)-**94a** in optisch angereicherter Form (d.r. = 58:42) isolieren. Dadurch kann ein durch die intramolekulare Methoxymethylgruppe eingeleiteter Epimerisierungsprozess als Erklärung für das Auftreten von Stereokonvergenz eindeutig ausgeschlossen werden.



Schema 5.5 Beobachtung von Stereokonvergenz in den nucleophilen Substitutionsreaktionen von (*S_C*)-**90** und (*S_C*)-**91**.

Um zuletzt noch ein Eingreifen von Lithiummethoxid in den stereochemischen Verlauf der Substitutionsreaktionen auszuschließen, wurde der Versuch unternommen, Verbindung **94a** auch über einen reagenzkontrollierten Weg zu synthetisieren (Schema 5.6). Dazu wurde das prochirale Naphthylphenylsilan **95** bei tiefen Temperaturen mit lithiiertem SMP zur Reaktion gebracht, wobei nach dem Erwärmen die Mischung noch für zwölf Tage bei Raumtemperatur weitergerührt wurde. Während dieser Zeit wurde keine merkliche Veränderung des Diastereomeren-

verhältnisses beobachtet, das mit 63:37 konstant blieb und deutlich unter dem Verhältnis von 88:12 lag, das aus einer substratinduzierten Diastereoselektivität (Tabelle 5.5) hervorging.^[xxix] Das stereochemische Ergebnis der Substitutionen von Tabelle 5.5 lässt sich folglich nicht auf einen thermodynamischen Epimerisierungsprozess zurückführen. Alle Beobachtungen stützen vielmehr einen mehrstufigen Substitutionsmechanismus, in dessen Verlauf stabile Intermediate auftreten, so dass vermutlich in eine detaillierte mechanistische Betrachtung auch die Kinetik von Konfigurationsumwandlungen in höherkoordinierten Spezies^[11], wie sie zum Beispiel in pentakoordinierten Siliciumintermediaten beobachtet werden, einfließen muss.



Schema 5.6 Darstellung von (S_C,S_{Si})-**94a** über eine Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität mit deutlich geringerer stereochemischer Induktion.

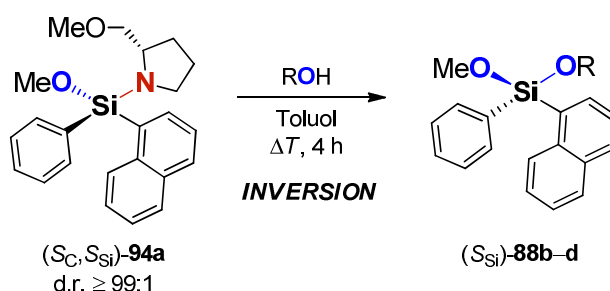
5.3.3 Stereospezifität der Umsetzungen siliciumstereogener Aminomethoxysilane mit Alkoholen und einem Silanol

Um die neuen siliciumstereogenen Stickstoff,Sauerstoff-funktionalisierten Silane als Syntheseintermediate einsetzen zu können, beispielsweise zur Funktionalisierung von Oberflächen oder für einen Einbau in Siloxanpolymeren,^[7,61] müssen nachfolgende Transformationen an ihnen zwei Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen sowohl a) chemoselektiv verlaufen als auch b) Stereospezifität aufweisen. Die Chemoselektivität solcher Reaktionen wurde bereits in Kapitel 5.2 aufgeklärt. An den neuartigen siliciumstereogenen Systemen konnte nun untersucht werden, ob sich die chirale Aminogruppe ohne Verlust der stereochemischen Einheitlichkeit am Siliciumzentrum wieder entfernen ließ, um so zu hoch enantiomerenangereicherten funktionellen Alkoxysiloxanen zu gelangen. Verbindung (S_C,S_{Si})-**94a** diente hierbei als mechanistische Sonde, da sie leicht in diastereomerenreiner Form erhalten werden konnte und die absolute Konfiguration des Siliciumzentrums bekannt war. Die Umsetzung von (S_C,S_{Si})-**94a** (d.r. ≥ 99:1) mit den drei hydroxyhaltigen Reagenzien Triphenylsilanol, 1-Naphthol und Phenol in siedendem Toluol führte binnen 4 Stunden zu einer vollständigen Substitution der Aminofunktion (Tabelle 5.6).

^[xxix] Alle bislang bekannten, reagenzkontrollierten diastereoselektiven Reaktionen, in denen nur eine Bindung zwischen dem chiralen Reagenz und dem prochiralen Siliciumzentrum geknüpft wurde,^[10e,12a] verliefen ohne merkliche chirale Induktion und führten folglich zu einem 50:50-Diastereomergemisch.

Mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase konnte nachgewiesen werden, dass diese Transformationen an N,O-funktionalisierten Organosilanen stereospezifisch verliefen. Die Substitutionsprodukte **88b–d** konnten mit sehr guten Ausbeuten und in hoch enantiomerenangereicherter Form (**88d**; e.r. = 97:3) isoliert werden (Tabelle 5.6). Nach Kristallisation des racemischen Anteils von **88b** (e.r. = 95:5) wurde das Methoxydisiloxan in nahezu optisch reiner Form (e.r. = 99:1) erhalten;^[xxx] **88b** zeigte selbst nach einjähriger Lagerung an Raumtemperatur keine Racemisierung.

Tabelle 5.6 Stereospezifischer Aufbau hoch enantiomerenangereicherter alkoxyfunktionalisierter Siloxane.



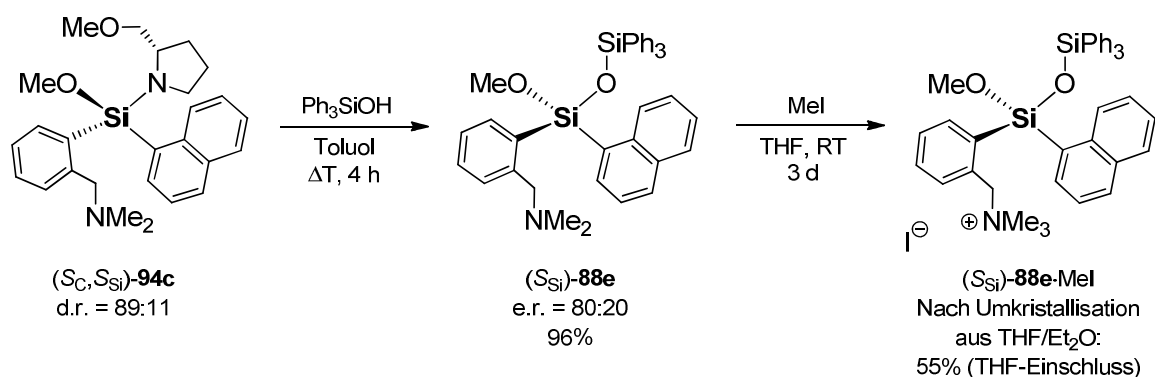
Nr.	R	(<i>S</i> _{Si})- 88	Ausbeute [%]	e.r. ^[b]
1	SiPh ₃	(<i>S</i> _{Si})- 88b ^[a]	85	99:1 ^[c]
2	1-Np	(<i>S</i> _{Si})- 88c	92	95:5
3	Ph	(<i>S</i> _{Si})- 88d	84	97:3

[a] Die racemische Verbindung (*rac*)-**88b** wurde in einkristalliner Form erhalten (Kap. 5.2.2). [b] Das Enantiomerenverhältnis wurde durch HPLC an einer chiralen stationären Phase ermittelt. [c] Nach Umkristallisation aus Et₂O/Pentan (1:1); Rohprodukt: e.r. = 95:5.

Für die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs am asymmetrisch substituierten Siliciumzentrum während der Umsetzung eines Aminomethoxysilans mit Hydroxyfunktionen musste noch die konfigurative Integrität des stereogenen Siliciumzentrums der Siloxane **88b–d** ermittelt werden. Nachdem jedoch keine der enantiomerenreinen Verbindungen aus Tabelle 5.6 einkristallin erhalten werden konnte, wurde schließlich ein alternativer Weg ausgehend von dem diastereomerenangereicherten Silan (*S*_C,*S*_{Si})-**94c** (d.r = 89:11) entwickelt, dessen Stereochemie wiederum über das Boranaddukt (*S*_C,*S*_{Si})-**94c**·BH₃ bekannt war und dessen (Aminomethyl)phenylseitenarm sich noch für eine weitere, anschließende Derivatisierung des enantiomerenangereicherten Siloxans eignete. Nach Umsetzung des diastereomerenangereicherten Silans (*S*_C,*S*_{Si})-**94c** (d.r = 89:11) mit Triphenylsilanol und nachfolgender N-Methylierung von **88e** mit Methyljodid konnte anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse des quarternisierten Ammoni-

^[xxx] Die Synthesen der racemischen Vergleichsverbindungen sowie die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*rac*)-**88b** wurden bereits in Kapitel 5.2.2 behandelt.

umsalzes (S_{Si})-**88e**·MeI·THF die absolute Konfiguration des Siloxans **88e** und mithin für den stereochemischen Verlauf des NR_2/OR -Austausches an Aminomethoxysilanen ein Inversionsprozess vorgeschlagen werden (Schema 5.7, Abbildung 5.5 und Kap. 7.4.4). Basierend auf dieser Erkenntnis wurde den Siloxanen **88b–d** rückwirkend eine S_{Si} -Konfiguration zugeschrieben (Tabelle 5.6).



Schema 5.7 Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der N/O-Substitution in Aminomethoxysilanen mit stereogenem Siliciumzentrum.

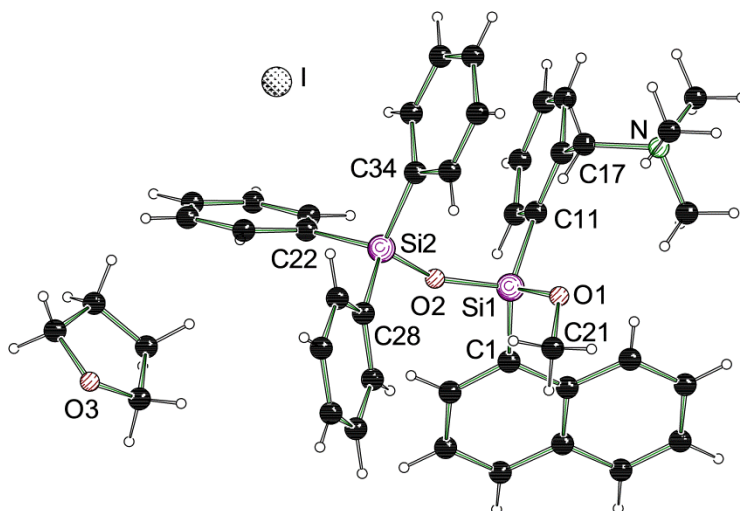


Abbildung 5.5 Molekülstruktur von (S_{Si})-**88e**·MeI·THF im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Si1 1.863(4), C11–Si1 1.878(3), C17–N 1.538(4), C21–O1 1.434(5), C22–Si2 1.866(3), C28–Si2 1.870(3), C34–Si2 1.857(4), O1–Si1 1.623(3), O2–Si1 1.621(2), O2–Si2 1.640(2), C21–O1–Si1 123.3(2), Si1–O2–Si2 149.75(16), O2–Si1–O1 110.84(13).

Bislang liegen nur wenige Informationen zur Stereochemie der Si–N-Funktion vor.^[31] Ein Substitutionsmechanismus unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum wurde kürzlich auch von *Oestreich* und *Mewald* an Aminotriorganosilanen^[31f] bestätigt. Enantiomerenreines (S_{Si})-**88e**·MeI kristallisierte aus Tetrahydrofuran/Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ zusammen mit einem Molekül

Tetrahydrofuran (Abbildung 5.5 und Kap. 7.4.4). Der Si1–O2–Si2-Winkel in (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF ist mit 149.75(16)° vergleichbar mit dem Winkel der Siloxanbindung in Methoxypentaphenyl-disiloxan [**88a**; 150.72(9)°] (Abbildung 5.3).

Zusammenfassend konnte ein neuer Zugang zu konfigurationsstabilen, N,O-funktionalisierten siliciumstereogenen Organosilanen mit sehr guten bis exzellenten optischen Reinheiten aufgezeigt werden. Studien zur Stereokonvergenz und zur Konfigurationsstabilität des Aminomethoxysilans **94a** legen einen mehrstufigen Substitutionsmechanismus unter kinetischer Kontrolle nahe. Der selektive Austausch der Si–N- durch eine zweite Si–O-Bindung liefert die Grundlage für den kontrollierten Aufbau von chiralen Siloxaneinheiten mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionen, wie sie auch in polymeren Strukturen aufzufinden sind. Ferner konnte durch die hier durchgeführten Folgereaktionen der chiralen Aminomethoxysilane mit Hydroxyfunktionen ein genereller Inversionsmechanismus am asymmetrisch substituierten Siliciumzentrum gestützt werden. Es ist davon auszugehen, dass dieses Synthesekonzept einen zielgerichteten Aufbau von neuen siliciumstereogenen Systemen ermöglichen wird, die für weitreichende Anwendungen zur Verfügung stehen werden und auf der Basis der Kohlenstoffchemie nur schwer zugänglich sind.^[xxxi]

5.4 Von einem α -funktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Liganden zu einem monomeren tetrakoordinierten *t*BuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität

Wie bereits in Kapitel 3 nachgezeichnet wurde, hat sich in den letzten Jahren die Entwicklung neuer stereoselektiver Methoden zur Darstellung von Molekülen mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren als ein rasant wachsendes Gebiet der Siliciumchemie etabliert.^[9,10,21,33,36,42,77]

Si–C–N-Einheiten bilden die Grundlage für eine industriell bedeutende Klasse von reaktiven Silanen, seit bekannt ist, dass Donorfunktionen in geminaler Position zu einem Siliciumatom die Reaktivität in Hydrolyseprozessen maßgeblich beeinflussen können (α -Effekt).^[68] Geminale Systeme (**AN**) mit stereogenen Siliciumatomen und weiteren reaktiven Funktionalitäten sind daher auch hinsichtlich eines möglichen Einsatzes als mechanistische Sonden von großem Interesse (Abbildung 5.6). Allein wegen des Mangels an asymmetrischen Zugängen, welche mit weiteren funktionellen Gruppen im Substratgerüst verträglich sind, befinden sich unter den bislang beschriebenen siliciumstereogenen Verbindungen nur wenige Beispiele mit einer zusätzlichen Donorfunktion in ihrem Substituentengerüst. In allen bekannten Fällen erfolgte dabei die Desymmetrisierung ausschließlich durch eine Racematspaltung,^[22c,24,35a] an welche sich eventuell noch weitere stereospezifische Umsetzungen anschlossen.^[35b-d] Eine direkte asymmetrische

^[xxxi] Die in Kapitel 5.3 beschriebene Synthesestrategie (Lit. [77]) wurde jüngst zum „Synfact des Monats“ gekürt: P. Knochel, D. Haas, *Synfacts* **2014**, 10, 407.^[79]

Methode des Aufbaus eines stereogenen Siliciumzentrums in Verbindungen mit Si–C–N-Strukturmotiven gibt es bislang allerdings noch nicht.

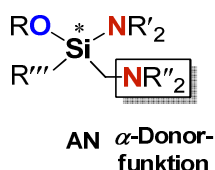


Abbildung 5.6 α -Aminofunktionalisierte Zielstruktur (AN) dieses Kapitels.

Im vorangehenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit (Kap. 5.3) wurde ein hoch stereoselektiver Zugang zu einer neuen Klasse von Stickstoff,Sauerstoff-funktionalisierten Silanen mit Siliciumstereogenität entwickelt, welche noch weitere synthetisch wertvolle Transformationen zulassen.^[77] In diesem Kapitel werden nun erstmals diese neuen Erfolge in der Chemie funktionalisierter siliciumchiraler Silane mit der langjährigen Erfahrung unserer Forschungsgruppe in der strukturellen Charakterisierung von Organolithiumverbindungen kombiniert. Zu Beginn dieses Vorhabens stand die Überlegung, dass eine am Siliciumatom zentrierte Chiralität zu einer definierten räumlichen Festlegung der entweder direkt an das stereogene Zentrum gebundenen oder in der Peripherie befindlichen funktionellen Gruppen führen sollte. Als Folge erhielt man chelatisierende, siliciumbasierte Liganden mit neuartigen Koordinationsmodi (Abbildung 5.6). Silane dieser Art würden nicht nur für eine Stabilisierung von reaktiven Zwischenstufen von Interesse sein, sondern könnten auch in metallvermittelten^[9b,12b-d] Reaktionen einen bedeutenden Platz als chirale Reagenzien mit neuen, interessanten Bindungsstellen einnehmen.

Alkylolithiumverbindungen besitzen in der präparativen Chemie einen hohen Stellenwert und werden insbesondere als starke Basen und nucleophile Reagenzien eingesetzt.^[80] Eine der größten Herausforderungen auf diesem Gebiet bleibt allerdings noch immer die Entwicklung katalytischer asymmetrischer Verfahren zur Deprotonierung von C–H-Bindungen.^[81] Unter den fünf bislang bekannten monomeren *tert*-Butyllithiumaddukten^[82] wurden nur drei chirale *t*BuLi-Monomere beschrieben, als da sind [(–)-Sparteine·*t*BuLi] (**96**)^[82a] und die (1*R*,2*R*)-N,N,N',N'-Tetraalkylcyclohexan-1,2-diaminaddukte [(*R,R*)-TMCD·*t*BuLi] (**97a**)^[82b] und [(*R,R*)-TECDA·*t*BuLi] (**97b**)^[82d]. Allen drei ist dabei ein dreifach koordiniertes Lithiumatom gemeinsam (Abbildung 5.7). Erst kürzlich berichteten *Mitzel* und Mitarbeiter über ein vierfach koordiniertes achirales *t*BuLi-Monomer (**98**), in dem drei Lithium-Stickstoff-Bindungen vorliegen (Abbildung 5.7).^[82e] Monomere Komplexe, die sich aus einer Alkylolithiumverbindung und Lewis-Basen zusammensetzen, werden oft als anfängliche Zwischenstufen für eine sich anschließende Deprotonierungsreaktion angenommen.^[80] Daher ist das strukturelle Wissen um solche Spezies von enormer Wichtigkeit für ein besseres mechanistisches Verständnis.

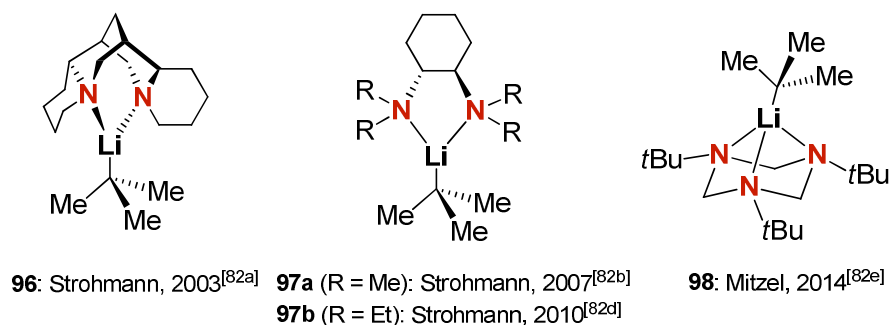


Abbildung 5.7 Bislang bekannte chirale, dreifach koordinierte monomere *t*BuLi-Addukte (**96** und **97a,b**) und das erste achirale vierfach koordinierte *t*BuLi-Monomer (**98**).

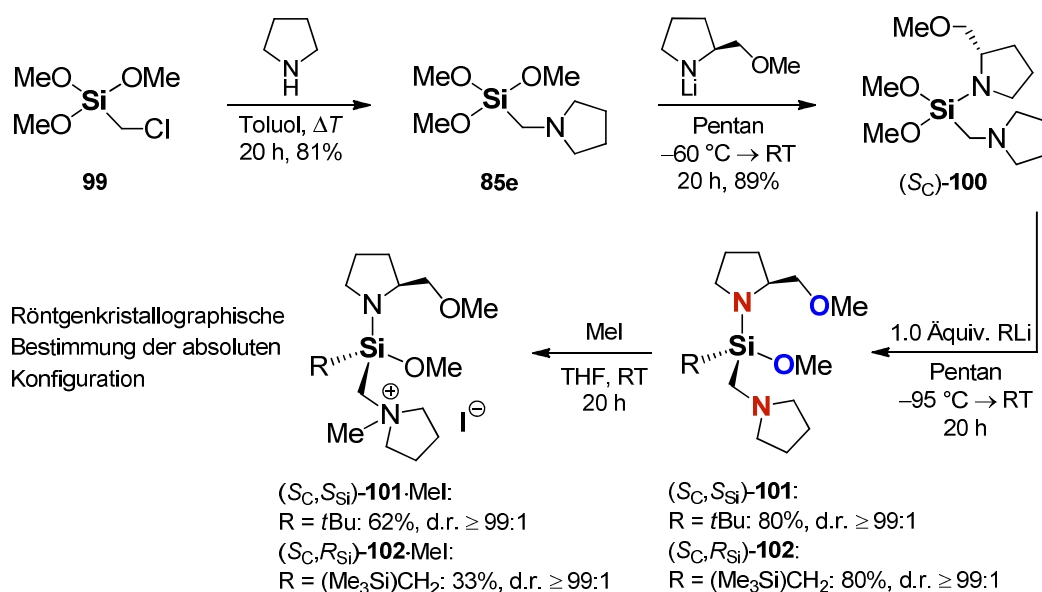
Im Folgenden wird zunächst die erste stereokontrollierte Synthese von siliciumstereogenen Silanen beschrieben, die eine zusätzliche Aminomethylfunktion tragen (Schema 5.8). Nach Anwendung der neu entwickelten asymmetrischen Synthesestrategie^[77] auf die chirale Vorstufe (*S_C*)-**100** sind (*S_C,S_{Si}*)-**101** und (*S_C,R_{Si}*)-**102** in stereochemisch reiner Form in nur drei Stufen erhältlich. Wie im Anschluss daran gezeigt werden wird (Kap. 5.4.2), kommt (*S_C,S_{Si}*)-**101** die Rolle eines Donorliganden zu, der in einem monomeren Koordinationskomplex mit *t*BuLi einen bislang einzigartigen Bindungsmodus aufweist. Dieser Komplex besitzt eine bemerkenswerte Reaktivität in einer Toluol-Lösung, was schließlich zu einem neuen Typ von stereospezifischen Transformationen am Siliciumzentrum und damit einhergehend zu einem siliciumstereogenen Silan mit vier Substituenten von deutlich unterschiedlicher räumlicher und funktioneller Qualität führen wird (Kap. 5.4.3).^[xxxii]

5.4.1 Synthese von stereochemisch reinen, aminomethylfunktionalisierten N,O-Silanen mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren

Ausgehend von (Chlormethyl)trimethoxysilan (**99**) wurde in einem ersten Schritt über eine Aminierung der Chlormethyleinheit ein zusätzlicher donorfunktionalisierter Seitenarm in das Molekülgerüst eingeführt (Schema 5.8).^[84] Im Anschluss daran erfolgte ein einstufiger Austausch einer Methoxygruppe durch eine Aminofunktion.^[58] Diese Si–N-Bindungsknüpfung ließ sich in Anlehnung an die in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Reaktionen leicht durch Umsetzung von **85e** mit dem Lithiumsalz von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) mit 89% Ausbeute erreichen. Im dritten Schritt erfolgte schließlich der Aufbau des Chiralitätszentrums. (*S_C*)-**100** reagierte sowohl mit *tert*-Butyllithium als auch mit (Trimethylsilyl)methylolithium jeweils in einer diastereoselektiven Substitutionsreaktion mit einer außergewöhnlich hohen stereochemischen Kontrolle des nucleophilen Angriffs. Dadurch wurden auf direktem Wege die beiden N,O-funktionalisierten Silane (*S_C,S_{Si}*)-**101** und (*S_C,R_{Si}*)-**102** in jeweils 80% Ausbeute und in

^[xxxii] Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8306-8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167-8171.^[83]

stereochemisch reiner Form (d.r. $\geq 99:1$) erhalten, sogar ohne die Notwendigkeit eines weiteren optischen Anreicherungsschrittes (Schema 5.8). Die stereochemische Einheitlichkeit des asymmetrisch substituierten Siliciumzentrums in (S_C, S_{Si})-**101** und (S_C, R_{Si})-**102** konnte mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Zudem konnte Verbindung **101** auch über einen reagenzkontrollierten Weg durch eine Umsetzung mit lithiiertem SMP als Gemisch beider Diastereomere (d.r. = 69:31) synthetisiert werden, wodurch das Mindermengendiastereomer (S_C, R_{Si})-**101** eindeutig NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. Auf diese Weise wurde zweifelsfrei die konfigurate Einheitlichkeit des Substitutionsproduktes aus der in Schema 5.8 dargestellten substratkontrollierten Synthese bewiesen (für weitere Details sei auf Kap. 7.3.10 verwiesen).



Schema 5.8 Dreistufensynthese der optisch reinen, aminomethylfunktionalisierten siliciumstereogenen Verbindungen (S_C, S_{Si})-**101** und (S_C, R_{Si})-**102**.

Die absolute Konfiguration des Siliciumzentrums wurde für beide Verbindungen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse der entsprechenden Ammoniumiodide (S_C, S_{Si})-**101**·MeI und (S_C, R_{Si})-**102**·MeI aufgeklärt. (S_C, S_{Si})-**101**·MeI kristallisierte aus Tetrahydrofuran/2-Propanol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, (S_C, R_{Si})-**102**·MeI aus Tetrahydrofuran/Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ (Schema 5.8, Abbildung 5.8 und Kap. 7.4.5). In beiden Fällen erfolgte die Substitution mit exzellenter Stereokontrolle und führte zur Einstellung der jeweils gleichen Konfiguration^[xxxiii] am stereogenen Siliciumzentrum. Ein derart definierter stereochemischer Reaktionsverlauf deutet zugleich auf einen außergewöhnlichen Mechanismus (Kap. 5.6) der Stereokontrolle während der differenzierenden Substitution einer Methoxyfunktion hin.

[xxxiii] Aufgrund der festgelegten Prioritätenreihenfolge der von *Cahn, Ingold* und *Prelog* eingeführten CIP-Nomenklatur zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration eines Chiralitätszentrums besitzt in (S_C, R_{Si})-**102** das stereogene Siliciumzentrum den Stereodeskriptor R_{Si} .^[85]

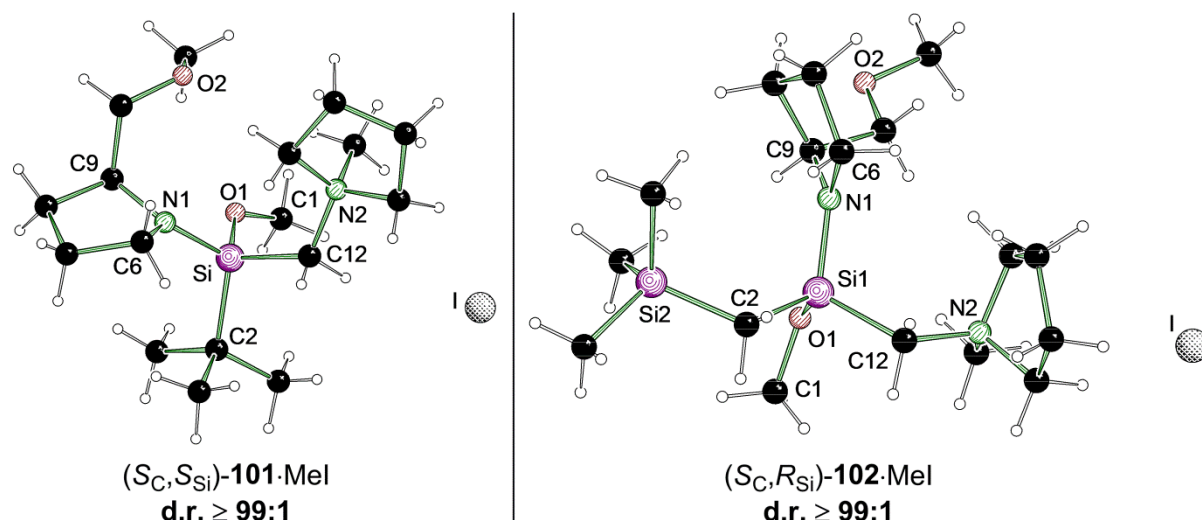
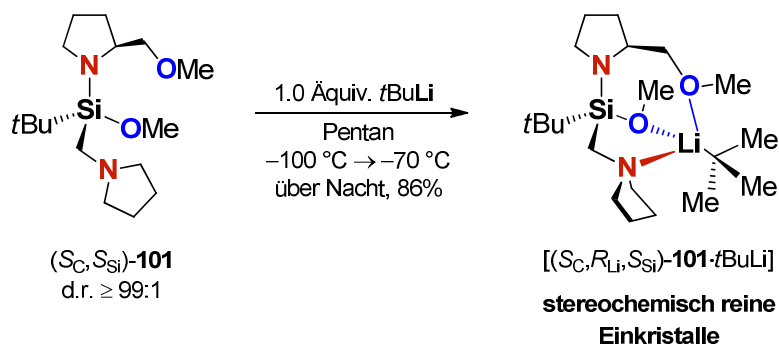


Abbildung 5.8 Molekülstrukturen von (S_C, S_{Si}) -**101**·MeI (links) und (S_C, R_{Si}) -**102**·MeI (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (S_C, S_{Si}) -**101**·MeI: C2–Si 1.892(3), C12–Si 1.899(3), N1–Si 1.696(2), O1–Si 1.636(2), C6–N1–C9 106.2(2), C6–N1–Si 125.07(19), C9–N1–Si 127.29(18), C1–O1–Si 129.1(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (S_C, R_{Si}) -**102**·MeI: C2–Si1 1.855(5), C2–Si2 1.875(5), C12–Si1 1.901(5), N1–Si1 1.706(4), O1–Si1 1.638(3), Si1–C2–Si2 119.6(3), N2–C12–Si1 122.1(3), C9–N1–C6 109.4(4), C9–N1–Si1 127.7(3), C6–N1–Si1 121.5(3), C1–O1–Si1 123.7(3).

5.4.2 Das erste monomere tetrakoordinierte *t*BuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität

Erstaunlicherweise führte die Behandlung von (S_C, S_{Si}) -**101** mit einem Äquivalent *t*BuLi in Pentan während des langsamen Erwärmens der Lösung von -100 °C auf -70 °C über Nacht zur Bildung gelber Einkristalle des Adduktes $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})$ -**101**·*t*BuLi], die für eine röntgenkristallographische Charakterisierung geeignet waren. $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})$ -**101**·*t*BuLi] konnte hierbei in 86% Ausbeute isoliert werden (Schema 5.9 und Abbildung 5.9). Das Substitutionsmuster von (S_C, S_{Si}) -**101**, das aus unterschiedlichen stickstoff- und sauerstoffhaltigen Donorfunktionen besteht, ist offensichtlich prädestiniert dafür, das in kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln vornehmlich vorliegende tetramere *tert*-Butyllithiumaggregat^[80d,86] in eine monomere Spezies aufzubrechen. Die *tert*-Butylgruppe sorgt hierbei für eine effektive sterische Abschirmung des Siliciumzentrums und unterbindet so einen zweiten nucleophilen Angriff durch ein *t*BuLi-Molekül. $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})$ -**101**·*t*BuLi] kristallisierte aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abbildung 5.9 und Kap. 7.4.6). Wie an der Molekülstruktur zu sehen ist, gelang die Isolierung einer chiralen monomeren *tert*-Butyllithiumverbindung. Diese Spezies stellt das erste Beispiel eines tetrakoordinierten monomeren Adduktes dar, in welchem Sauerstoffdonorfunktionen an der Koordination beteiligt sind.^[82e] Im Unterschied zu allen anderen monomeren Alkylolithiumspezies ist das Lithiumatom von *t*BuLi in $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})$ -**101**·*t*BuLi] an zwei Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom gebunden. Doch die bemerkens-



Schema 5.9 Deaggregation von $t\text{BuLi}$ zu dem monomeren lithiumstereogenen Addukt $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot t\text{BuLi}]$.

werteste strukturelle Eigenschaft dieses chiralen Monomers ist sicherlich sein asymmetrisch koordiniertes Lithiumatom. Aufgrund der vorgegebenen Asymmetrie des S_C, S_{Si} -konfigurierten dreizähligen Liganden **101** kann sich nur das R_{Li} -konfigurierte Stereoisomer des $t\text{BuLi}$ -Adduktes ausbilden, so dass sich zum ersten Mal eine genau definierte Konfiguration am Metallzentrum einer Butyllithiumverbindung einstellt und experimentell fassen lässt. Dadurch erklärt sich auch die Homogenität der kristallinen Probe. Das Lithiumatom in $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot t\text{BuLi}]$ ist Teil eines fünf- und eines siebengliedrigen Ringes und weist eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre um das Metallzentrum auf. $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot t\text{BuLi}]$ besitzt eine kurze Kohlenstoff-Lithium-Bindungslänge [C17–Li: 2.090(5) Å], die mit der C–Li-Bindung in **98** [2.083(2) Å]^[82e] vergleichbar ist und sich zwischen den entsprechenden Bindungslängen in den chiralen Diaminaddukten **96** [C–Li: 2.114(4) Å]^[82a] und **97a** [C–Li: 2.064(15) Å]^[82b] befindet (Abbildung 5.7). Die siliciumgebundene Methoxygruppe besitzt innerhalb des Lithiumkomplexes eine ausgeprägte Donorfähigkeit. Die Li–O1- [2.026(5) Å] und Li–O2-Kontakte [2.021(5) Å] befinden sich in einem ähnlich großen Bereich, was auf eine ebenfalls starke Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem Sauerstoffatom der Si–OMe-Gruppe hindeutet und einem starken Lewis-basischen Charakter des siliciumgebundenen Sauerstoffatoms O1 zugeschrieben werden kann (Abbildung 5.9). Mit der Isolierung dieses [Silan· $t\text{BuLi}$]-Komplexes konnte der erste experimentelle Nachweis erbracht werden, dass Si–OR-Einheiten tatsächlich an der Komplexbildung in Präsubstitutionsintermediaten, die aus Organometallreagenzien und Alkoxysilanen bestehen, beteiligt sein können. Eine derartige Vorkoordination wurde bislang nur auf der Grundlage plausibler, jedoch ausschließlich theoretischer mechanistischer Vorstellungen^[19d,18,21] postuliert.

In Übereinstimmung mit der allgemein geringen Basizität von Aminogruppen, die über eine N–Si-Bindung an ein Siliciumatom gebunden sind, ist das Stickstoffatom N1 nicht an der Koordination des Lithiumatoms in $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot t\text{BuLi}]$ beteiligt. Dies drückt sich auch in der kurzen N1–Si-Bindung von 1.7047(19) Å und der planaren Geometrie [Winkelsumme: 359.9(6)°] um N1 aus, was vermuten lässt, dass Elektronendichte des Stickstoffs durch das benachbarte Siliciumatom über Polarisierungseffekte maßgeblich stabilisiert wird (Abbildung 5.9).^[64a,72,78] Wie bereits angedeutet wurde (Kap. 5.3.2) könnte letztere Feststellung als eine mögliche Erklärung für die hohe Effizienz der in Schema 5.8 beschriebenen stereokontrollierten

Substitution dienen, da die verminderte Elektrophilie eines stickstofffunktionalisierten Siliciumatoms im Gegenzug zu einer Zunahme der diastereotop differenzierenden Selektivität im Verlauf des nucleophilen Angriffs führen sollte.

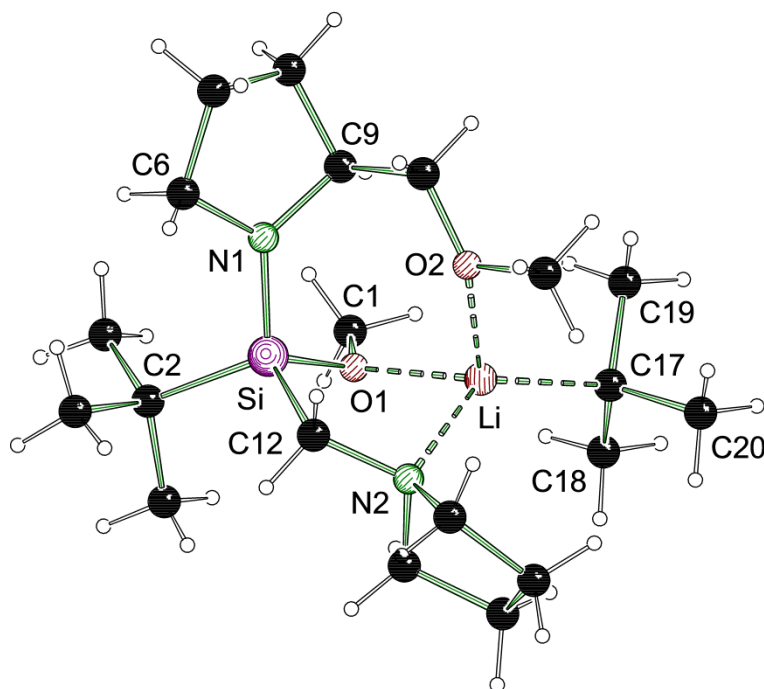
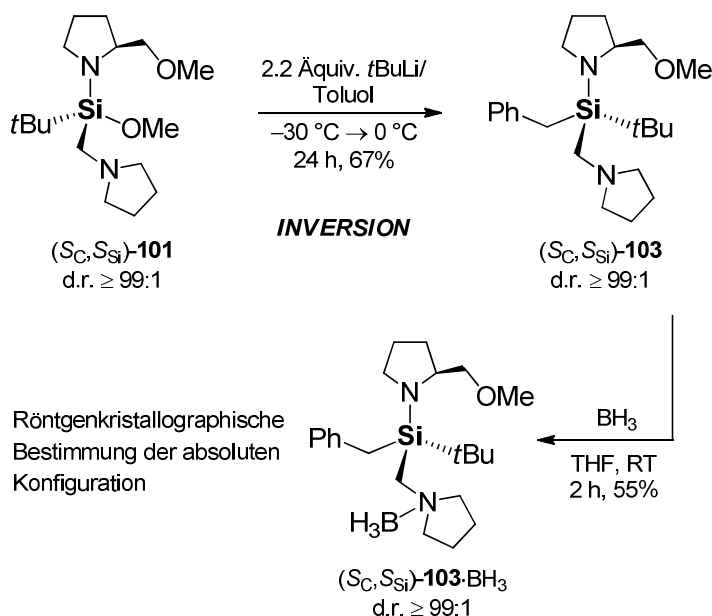


Abbildung 5.9 Molekülstruktur des monomeren C,Li,Si-chiralen Adduktes $[(S_C,R_{Li},S_{Si})\text{-101}\cdot t\text{BuLi}]$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–O1 1.428(3), C2–Si 1.886(3), C12–N2 1.474(3), C12–Si 1.888(3), C17–Li 2.090(5), Li–O1 2.026(5), Li–O2 2.021(5), Li–N2 2.158(5), Li–Si 2.978(5), N1–Si 1.7047(19), O1–Si 1.645(2), O2–Li–O1 98.8(2), O2–Li–N2 94.9(2), O1–Li–N2 86.6(2), C6–N1–C9 110.29(19), C6–N1–Si 123.9(2), C9–N1–Si 125.7(2), C1–O1–Si 125.27(17), C1–O1–Li 120.8(2).

5.4.3 Stereospezifität der Umsetzung eines α -funktionalisierten, siliciumstereogenen N,O-Silans mit *in-situ* erzeugtem Benzylolithium

In einem nächsten Schritt sollte die Reaktivität des Silans $(S_C,S_{Si})\text{-101}$ gegenüber $t\text{BuLi}$ untersucht werden. Das Rühren einer Lösung von $(S_C,S_{Si})\text{-101}$ und einem Äquivalent $t\text{BuLi}$ in Pentan an Raumtemperatur für 24 h führte nach anschließendem Abfangen der Reaktionsmischung mit $[D_4]$ -Methanol zur vollständigen Rückgewinnung des Liganden. Folglich findet in Pentan in der Gegenwart von $t\text{BuLi}$ keine Zersetzung von $(S_C,S_{Si})\text{-101}$ statt. Als nächstes wurde $(S_C,S_{Si})\text{-101}$ und ein Äquivalent $t\text{BuLi}$ in Toluol bei -30 °C gemischt. Nach eintägigem Rühren an Raumtemperatur wurde über eine GC/EI-MS- und NMR-Analyse einer Probe dieses Reaktionsgemisches in Erfahrung gebracht, dass $(S_C,S_{Si})\text{-101}$ mit einem Umsatz von 50% in das benzylsubstituierte Silan $(S_C,S_{Si})\text{-103}$ überführt wurde. Dieser Umsatz konnte selbst durch eine Verlängerung der Reaktionszeit um weitere drei Tage nur geringfügig erhöht werden. Augenscheinlich wird zuerst Toluol in der Gegenwart des chiralen N,O-Silans $(S_C,S_{Si})\text{-101}$ von

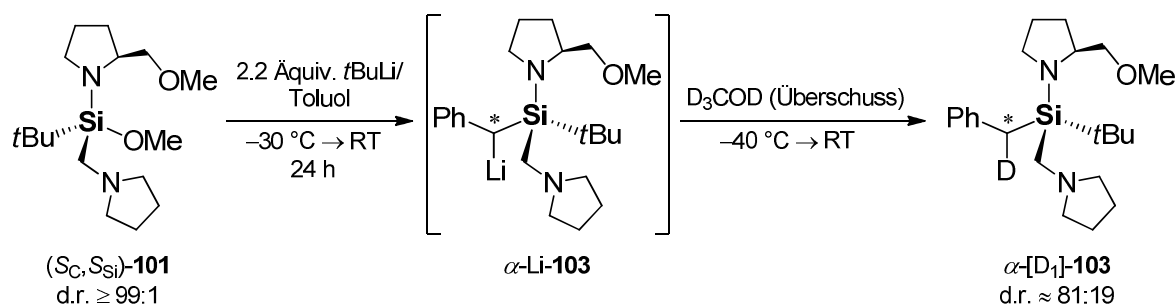
*t*BuLi deprotoniert,^[87] wobei unmittelbar danach ebendieses Silan selbst von Benzylolithium unter Substitution einer Methoxygruppe angegriffen wird. Als dieses Experiment nun mit zwei Äquivalenten *t*BuLi in Toluol wiederholt wurde, konnte das siliciumchirale Benzyl-*tert*-butylsilan (S_C, S_{Si})-**103** nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 0 °C nach bis zu 95% Umsatz in 67% Ausbeute isoliert werden (Schema 5.10).^[xxxiv] Ein Zugang zu (S_C, S_{Si})-**103** konnte ausgehend von **85e** sogar durch eine Eintopfsynthese über drei Stufen unter Verwendung von drei Äquivalenten *t*BuLi mit einer isolierten Gesamtausbeute von 44% erreicht werden.



Schema 5.10 Stereospezifischer Methoxy/Benzyl-Austausch nach einer *in-situ*-Erzeugung von Benzylolithium aus Toluol und Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Substitution am stereogenen Siliciumzentrum.

Um die Frage zu klären, weshalb zwei Äquivalente *t*BuLi für eine vollständige Reaktion notwendig sind, wurde ein Deuteriummarkierungsexperiment durchgeführt. Die ¹H-, ²H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung sowie die GC/EI-MS-Analyse des deuterierten Produktes zeigte dabei eindeutig, dass das anfänglich gebildete Benzylsilan (S_C, S_{Si})-**103** an der benzyliischen Position deprotoniert wird (Schema 5.11; für weitere Details sei auf Kap. 7.3.16 verwiesen). Obgleich dieser komplexen Reaktionsbedingungen, bestehend aus unterschiedlichen lithiierten Spezies (*tert*-Butyllithium, Benzylolithium und Lithiummethoxid) wurde das deuterierte Benzylsilan α -[D₁]-**103** sogar in diastereomerenangereicherter Form (d.r. $\approx 81:19$, in Bezug auf das deuterierte Kohlenstoffatom) gebildet. Dies ist ein beachtlicher stereochemischer Befund, der berechtigten Anlass dafür gibt, weitere interessante Studien zur stereoselektiven Lithiierung an einem neuen Typ von donorfunktionalisierten Benzylsilanen mit silicium-zentrierter Chiralität vorzunehmen.

^[xxxiv] Eine Synthese von enantiomerenangereicherten siliciumstereogenen Benzylsilanen durch Reaktion von Silyllithiumreagenzien mit Benzylhalogeniden wurde von unserer Arbeitsgruppe bereits beschrieben.^[35b]



Schema 5.11 Deuteriummarkierungsexperiment zum Nachweis eines α -lithiierten Intermediates im Verlauf der Methoxysubstitution durch Benzylolithium.

Darüber hinaus führte die Substitution in einer stereospezifischen Reaktion glatt zu einem einzigen Stereoisomer (d.r. $\geq 99:1$) (Schema 5.10). Nach Derivatisierung von $(S_C, S_{Si})\text{-103}$ zu dem Boranaddukt^[88] $(S_C, S_{Si})\text{-103}\cdot\text{BH}_3$ und Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse ein S_{Si} -konfiguriertes stereogenes Siliciumatom (Schema 5.10, Abbildung 5.10 und Kap. 7.4.6). Daraus folgt, dass die Substitution der Methoxygruppe durch Benzylolithium unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum verläuft. Bislang existiert kein weiterer Bericht zum stereochemischen Verlauf einer Alkoxy/Alkyl-Austauschreaktion mit metallorganischen Reagenzien, bei der das stereogene Siliciumzentrum Teil eines RO-Si-NR_2 -Gerüsts ist.

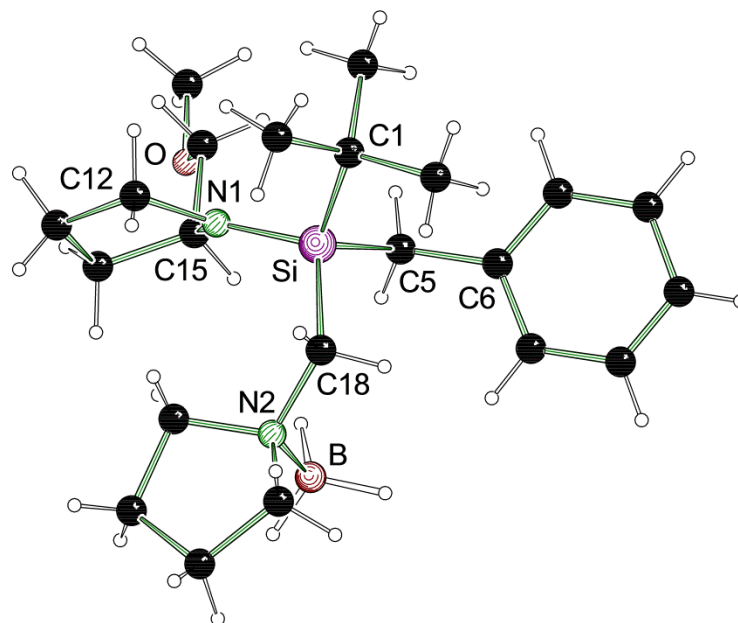


Abbildung 5.10 Molekülstruktur von $(S_C, S_{Si})\text{-103}\cdot\text{BH}_3$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–N2 1.626(3), C1–Si 1.913(2), C5–Si 1.899(2), C18–Si 1.911(2), N1–Si 1.7203(17), C6–C5–Si 119.82(15), N2–C18–Si 122.89(13), C12–N1–C15 108.14(16), C12–N1–Si 125.35(14), C15–N1–Si 126.44(14).

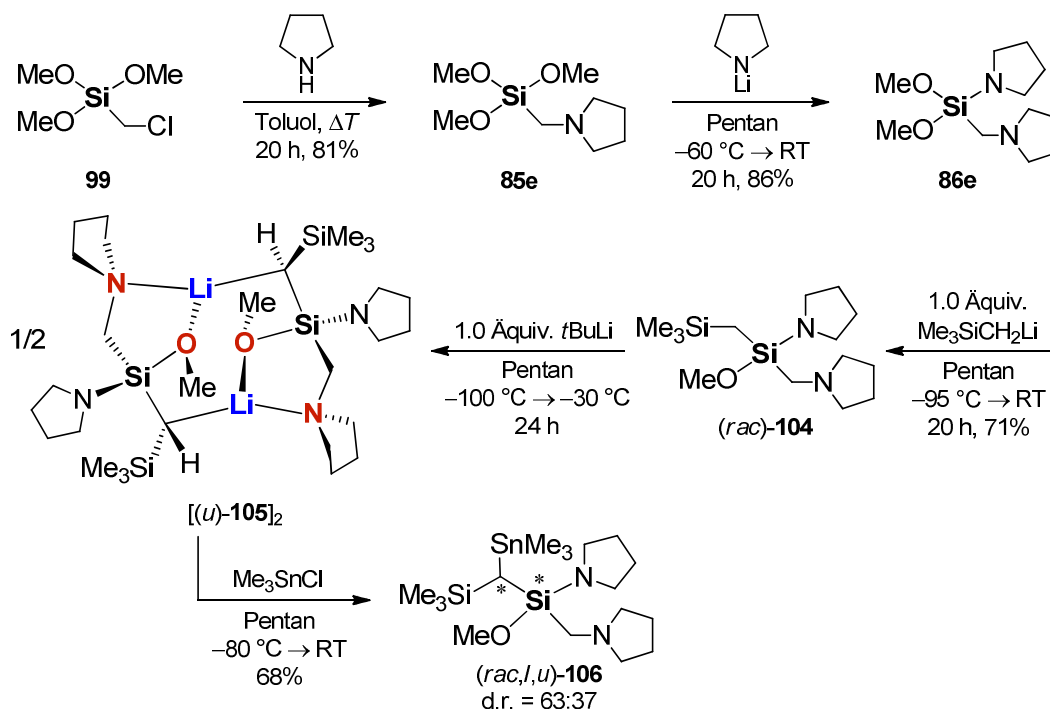
Die hohe Stereokontrolle in all den hier beschriebenen Substitutionen ist eher untypisch für Transformationen an stereogenen Siliciumatomen. *Oestreich*^[9b,12b-d], *Tomooka*^[13g,33,10i] sowie *Shintani* und *Hayashi*^[36d] beschrieben stereospezifische Reaktionen an chiralen *tert*-Butylsilanen, die mit einer vergleichbar hohen Selektivität verliefen. Vor diesem Hintergrund scheint es also ein generelles Charakteristikum der *tert*-Butylgruppe zu sein, Substitutionen am Siliciumzentrum überaus selektiv verlaufen zu lassen. Infolge einer grundlegenden Untersuchung zur Stereochemie von Substitutionsreaktionen an asymmetrisch substituierten Siliciumatomen kamen *Sommer* und *Korte* zu dem Schluss, dass der Austausch von Methoxygruppen mittels benzylartiger Organolithium- und Grignard-Reagenzien überwiegend unter Inversion der Konfiguration erfolgt.^[19d] In ihrem mechanistischen Bild sind zwei Lithiumreagenzien an dem Substitutionsprozess beteiligt, wobei einem die Rolle einer Lewis-Säure zukommt, welche die Abgangsgruppe aktiviert. Vor diesem Hintergrund liefert der Komplex [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-**101**·*t*BuLi] ein plausibles Präsubstitutionsmodell, da aufgrund der effektiv abgeschirmten Vorderseite des Moleküls (Abbildung 5.9) ein bevorzugter Rückseitenangriff durch eine zweite Alkylolithiumspezies sehr wahrscheinlich ist. Dies würde letztlich zu einer Substitution unter Inversion der Konfiguration führen, wie sie tatsächlich auch im Experiment beobachtet wurde (Schema 5.10).

Zusammenfassend wurde ein stereochemisch reines, funktionalisiertes Silan [(*S*_C,*S*_{Si})-**101**] mit einem asymmetrisch substituierten Siliciumatom entwickelt, das in der Lage ist, Alkylolithiumverbindungen in niedermolekulare Spezies aufzubrechen. Dies wurde anhand des monomeren *t*BuLi-Adduktes [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-**101**·*t*BuLi] gezeigt, womit erstmals für eine einfache Alkylolithiumverbindung ein stereogenes Lithiumatom beschrieben wurde. Gleichzeitig wirft dieser Komplex neues Licht auf Substitutionsprozesse an stereogenen Siliciumzentren. Zudem wurde detaillierter Einblick in eine unerwartete Reaktionsfolge gewonnen, die sich aus einer *in-situ*-Erzeugung von Benzylolithium und einer anschließenden stereospezifischen, unter Inversion der Konfiguration verlaufenden Substitution einer siliciumgebundenen Methoxygruppe zusammensetzt. Dies führte schließlich zur Ausarbeitung eines einfachen Syntheseprotokolls für das siliciumchirale Benzyl-*tert*-butylsilan (*S*_C,*S*_{Si})-**103**, einer vielversprechenden funktionalisierten Vorstufe für weitere synthetische Anwendungen und Transformationen. Angesichts der jüngsten Erfolge bei der Verwendung siliciumstereogener Hydrosilane als chirale Reagenzien in Hydrosilylierungen^[10i,13f,h,i] und Si–O-Kupplungen^[12a-d] wird es daher von großem Interesse sein, aufbauend auf der hier beschriebenen Methode erstmals auch siliciumstereogene Hydrosilane mit einer zusätzlichen Aminofunktion bereitzustellen.

5.5 Intramolekularer Chiralitätstransfer von Silicium auf Kohlenstoff durch stereoselektive α -Lithiierung

In einem weiteren Vorhaben sollte untersucht werden, inwiefern ein stereogenes Siliciumzentrum in einem N,O-funktionalisierten Silan, das in geminaler Position eine zusätzliche Aminofunktion trägt, im Zuge einer Lithiierungsreaktion einen Chiralitätstransfer auf ein α -Kohlenstoffatom steuern kann. Da keine weitere stereochemische Information im Molekül vorhanden ist, ließe sich in diesem Fall jegliche chirale Induktion, ganz gleich welcher Natur (kinetische vs. thermodynamische Kontrolle), ausschließlich auf das Siliciumchiralitätszentrum zurückführen.

Dazu wurde die Vorstufe **86e** mit (Trimethylsilyl)methylolithium zu der siliciumchiralen, racemischen Verbindung (*rac*)-**104** umgesetzt (Schema 5.12). Im Anschluss daran führte die Behandlung von (*rac*)-**104** mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium in Pentan bei tiefen Temperaturen zu einer selektiven Lithiierung an der Methylenbrücke zwischen den beiden Siliciumzentren. Dabei bildeten sich bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Einkristalle in Form von großen Blöcken. [(*u*)-**105**]₂ kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte ein inversionssymmetrisches Dimer [(*u*)-**105**]₂ mit einer definierten relativen Konfiguration (*u*) zwischen dem stereogenen Siliciumzentrum und dem metallierten carbanionischen Zentrum (Schema 5.12, Abbildung 5.11 und Kap. 7.4.7).



Schema 5.12 Intramolekularer Chiralitätstransfer von Silicium auf ein benachbartes Kohlenstoffatom über eine α -Metallierungsreaktion.

$[(u)\text{-}\mathbf{105}]_2$ weist einige strukturelle Besonderheiten auf. Zunächst ist festzuhalten, dass hier ein bislang einzigartiges Strukturmotiv in der Lithiumkoordinationschemie vorliegt. Dabei wird formal das Lithiumatom des einen Moleküls von dem Methoxysauerstoff- und dem Aminomethylstickstoffatom des jeweiligen anderen Moleküls koordiniert. Das Lithiumzentrum selbst weist eine trigonal-planare Geometrie mit einer Winkelsumme von $356.7(5)^\circ$ auf und wird von dem Wasserstoffatom H11A der Trimethylsilyleinheit über eine agostische Lithium-Wasserstoff-Wechselwirkung überkappt (Li–H11A 2.617 Å, C11–H11A 1.010 Å) (Abbildung 5.11).^[15c]

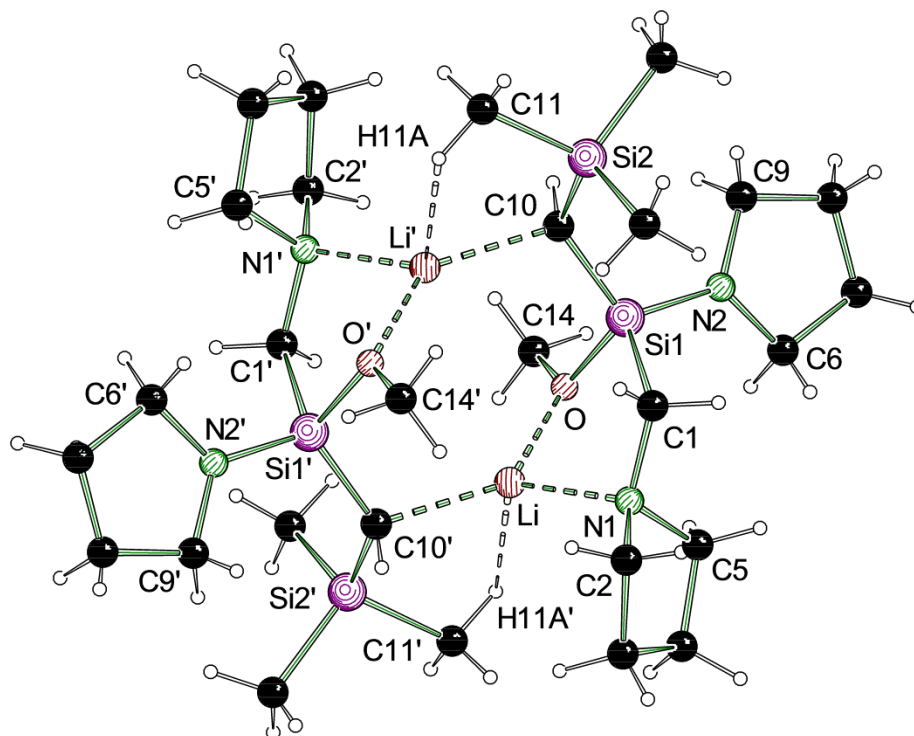


Abbildung 5.11 Molekülstruktur von $[(u)\text{-}\mathbf{105}]_2$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: C1–N1 1.480(2), C1–Si1 1.8986(19), C10–Si1 1.775(2), C10–Si2 1.8123(19), Li–O 1.902(3), Li–N1 2.060(4), Li–C10' 2.105(4), N2–Si1 1.7189(16), O–Si1 1.7038(13), Si1–C10–Li' 111.66(14), O–Li–N1 89.78(14), O–Li–C10' 136.13(19), N1–Li–C10' 130.79(18), Si1–O–Li 110.49(12).

Nach Umsetzung einer Lösung von $[(u)\text{-}\mathbf{105}]_2$ mit Chlortrimethylstannan wurde die α -chirale Verbindung (*rac,l,u*)-**106** in einem Diastereomerenverhältnis von 63:37 erhalten. Da die relative Konfiguration des Haupt- beziehungsweise Mindermengendiastereomers noch nicht geklärt werden konnte, ist bislang auch keine Aussage über den bevorzugten stereochemischen Verlauf dieser Transformation möglich. Ob die stereochemische Induktion im Lithiierungsschritt auf eine kinetisch kontrollierte Deprotonierung oder auf einen Epimerisierungsprozess, dessen Gleichgewicht sich durch Kristallisation von $[(u)\text{-}\mathbf{105}]_2$ zugunsten des thermodynamisch stabileren *u*-konfigurierten Diastereomers verschiebt, zurückzuführen ist, bleibt an dieser Stelle nur zu vermuten (für eine ausführliche Zusammenstellung der Mechanismen der Konfigurationsumkehr sei an dieser Stelle auf Kapitel 4 verwiesen). Da jedes Molekül als Chelatligand für das Lithiumzentrum des jeweils anderen Moleküls dient, ist jedoch davon auszugehen, dass die stereo-

chemische Induktion mehr inter- denn intramolekular stattfindet. Anhand der lithiierten Spezies $[(u)\text{-105}]_2$ konnte jedenfalls gezeigt werden, wie sich eine feste konfigurative Beziehung zwischen einem asymmetrisch substituierten Siliciumzentrum und einem in α -Position befindlichen, metallierten carbanionischen Zentrum einstellen lässt.

5.6 Stereokontrolle in Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum: Isolierung eines Präsubstitutionskomplexes und ein erstes mechanistisches Modell

Pentakoordinierte Spezies gelten schon seit langem als zentrale Intermediate in nucleophilen Substitutionsreaktionen am Siliciumzentrum. Handelt es sich dabei um Substitutionen an stereogenen Zentren, so kann das stereochemische Resultat der Reaktionen mitunter entscheidend von der Kinetik intramolekularer Permutationsprozesse in intermediär auftretenden höherkoordinierten Verbindungen abhängen.^[10e,30d-f,89] Doch auch in übergangsmetallvermittelten Reaktionen können Isomerisierungsprozesse eine bedeutende Rolle einnehmen,^[90] so zum Beispiel in der von *Schrock* und *Hoveyda* entwickelten enantioselektiven Alkenmetathese, in der das dynamische Verhalten von Molybdänkatalysatoren mit metallzentrierter Chiralität für die hohe Effizienz und Selektivität der asymmetrischen Katalyse verantwortlich ist.^[91]

In einer grundlegenden, kürzlich verfassten theoretischen Studie konnten *Couzijn*, *Lammertsma* und Mitarbeiter zeigen, dass die seit vielen Jahren bekannte Berry-Pseudorotation (BPR) als der elementare Umwandlungsmechanismus für Konfigurationsänderungen in fünffach koordinierten Spezies angesehen werden kann (Abbildung 5.12).^[11] Unter Berry-Pseudorotation wird der Austausch axialer und äquatorialer Substituenten in trigonal-bipyramidalen Systemen (**AO** und **AP**) über einen quadratisch-pyramidalen Übergangszustand $[\text{BPR}]^\ddagger$ verstanden, wobei einem der fünf Substituenten die Rolle eines Angelpunktes zukommt (hier R^4).^[92]

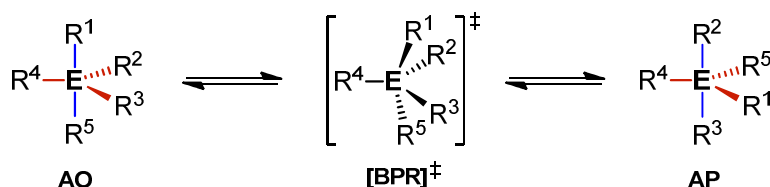


Abbildung 5.12 Berry-Pseudorotation $[\text{BPR}]^\ddagger$ als fundamentaler Prozess bei Konfigurationsänderungen in trigonal-bipyramidalen Verbindungen (**AO** und **AP**). Axiale Substituenten: blau; äquatoriale Substituenten: rot

In Kapitel 5.3.2 wurde eine hoch stereokontrollierte Reaktion von chiralen Aminodimethoxysilanen mit Organolithiumreagenzien beschrieben.^[77] Ungewöhnliche Beobachtungen, wie das Auftreten von Stereokonvergenz, sowie Studien zur Konfigurationsstabilität der Substitutionsprodukte lieferten dabei bereits erste Hinweise, dass die Substitutionen möglicherweise einem kinetisch kontrollierten, mehrstufigen Mechanismus folgen.^[77] Nachdem es dann auch gelungen

war, ein monomeres Addukt aus *t*BuLi und einem donorfunktionalisierten N,O-Silan mit einem bisher nicht gekannten Bindungsmodus darzustellen und damit einen ersten experimentellen Hinweis der koordinativen Beteiligung von Si–OMe-Gruppen in Reaktionen mit Alkylolithiumreagenzien zu erbringen (Kap. 5.4.2),^[83] wurde in diesem letzten Teil der Arbeit nun intensiv der Frage nachgegangen, wie ein plausibler Mechanismus der Stereodifferenzierung zwischen zwei diastereotopen Methoxygruppen aussehen könnte. Dieses Kapitel setzt sich also nicht mit dem Mechanismus einer mehr oder minder stereospezifischen Reaktion auseinander, vielmehr wird hier nach den Ursachen der Entstehung einer definierten Konfiguration an einem Siliciumzentrum über eine nucleophile Substitutionsreaktion gefragt. Dabei steht man jedoch gleich vor einem Problem, da die intuitive Annahme einer chemisch sinnvollen Startstruktur einer vollständigen Ableitung des Mechanismus freilich nicht gerecht würde. Zwar konnten bereits Prälithiierungskomplexe röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und somit das Konzept des komplexinduzierten Näherungseffektes (complex induced proximity effect, CIPE)^[80a] zumindest für bestimmte Deprotonierungsreaktionen eindeutig belegt werden,^[80a,c,d,82b-d] experimentell abgesicherte strukturelle Vorstellungen zu Präkomplexen,^[18,19] die einem stereodifferenzierenden nucleophilen Angriff an einem Siliciumzentrum unmittelbar vorausgehen, fehlen bislang allerdings gänzlich.

Es bleibt also immer noch die Frage, auf welche Ursachen die enorm hohe Stereoselektivität der Methoxysubstitution an den hier entwickelten N,O-funktionalisierten Systemen zurückzuführen ist. Dieses Kapitel setzt sich daher eingehend mit dem Mechanismus der stereokontrollierten, diastereotop differenzierenden nucleophilen Substitution an chiralen Aminodimethoxysilanen auseinander (Abbildung 5.13). Unter Einbeziehung erstmaliger struktureller Daten zu einem plausiblen Präkomplex des Angriffs einer Organolithiumverbindung an einem Siliciumzentrum wird ein schlüssiges mechanistisches Bild des intramolekularen Transfers von Chiralität auf ein prochirales Siliciumzentrum auf der Grundlage von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen gezeichnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung dürften von allgemeiner Relevanz für die Stereochemie von Verbindungen schwerer Hauptgruppenelemente sein und werden zugleich auf die kürzlich neu propagierte Leistungsfähigkeit der Berry-Pseudorotation als den grundlegenden Prozess für Konfigurationsänderungen in pentakoordinierten Spezies verweisen.^[11]

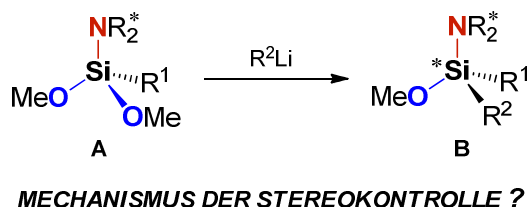
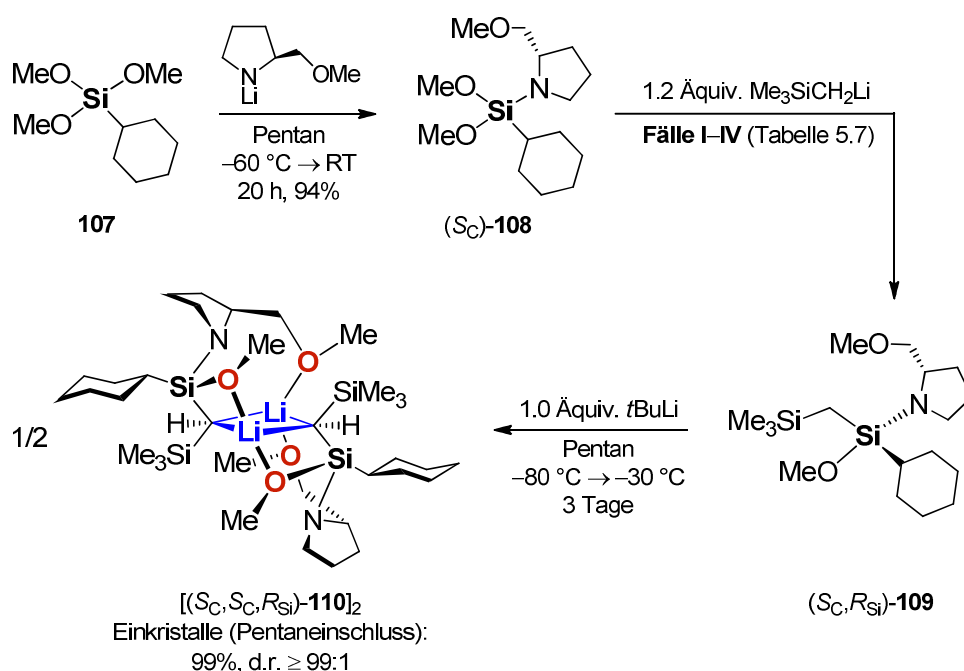


Abbildung 5.13 Zentrale Fragestellung des folgenden Abschnitts.

5.6.1 Ausarbeitung einer Modellreaktion der stereokontrollierten Substitution an Methoxysilanen

Zu Beginn der Arbeit musste ein geeignetes Modellsystem eines chiralen Aminodimethoxysilans gefunden werden, in welchem auf zusätzliche Heteroatomfunktionen in der Peripherie des Moleküls verzichtet werden sollte, um die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen für ein angreifendes Nucleophil möglichst gering zu halten und sich so besser auf die Prozesse in der näheren Umgebung des Siliciumzentrums konzentrieren zu können. Des Weiteren sollte eine Alkylolithiumverbindung zum Einsatz kommen, für die auch ein geringer Aggregationsgrad im Verlauf einer Reaktion plausibel erscheint. Als Ausgangsverbindung wurde schließlich das Cyclohexyldimethoxysilan (S_C)-**107** gewählt, das nach dem etablierten Verfahren (Kap. 5.1)^[58] aus **107** und dem Lithiumsalz von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) in 94% isolierter Ausbeute hergestellt wurde. (Trimethylsilyl)methylolithium sollte für diese Untersuchung als angreifendes Reagenz dienen (Schema 5.13). Als die nucleophile Substitution nun zuerst in Diethylether während des langsamen Erwärmens von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur durchgeführt wurde, ließ sich (S_C)-**107** vollständig und hoch stereoselektiv in (S_C, R_{Si})-**109** (70% Ausbeute, d.r. = 98:2) überführen (Schema 5.13 und Tabelle 5.7, Fall I). Überraschenderweise verlief die gleiche Reaktion in Pentan, unter ansonsten gleichen Bedingungen, mit deutlich verminderter Stereokontrolle und führte zu einem Diastereomerenverhältnis von nunmehr 70:30 (Tabelle 5.7, Fall II). Wurde die Reaktion in Pentan bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, so wurde sogar eine leichte Verschiebung des Diastereomerenverhältnisses (d.r. = 45:55) zugunsten des S_{Si} -konfigurierten Substitutionsproduktes **109** beobachtet (Tabelle 5.7, Fall III). Schließlich ließ man in einem



Schema 5.13 Stereokontrollierter Aufbau des Cyclohexylsilans (S_C, R_{Si})-**109** und Aufklärung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum anhand der dimeren, α -lithiierten Verbindung $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2$.

Tabelle 5.7 Bedingungen der diastereoselektiven Substitutionsreaktion.

Fall	Lösungsmittel	Temperatur	d.r. ^[c]
I ^[a]	Diethylether	–80 °C → RT (20 h)	98:2
II ^[b]	Pentan	–80 °C → RT (20 h)	70:30
III ^[b]	Pentan	0 °C (15 min) → RT (20 h)	45:55
IV ^[b]	Pentan	–80 °C → –30 °C (48 h) → RT	74:26

[a] 70% Ausbeute an (*S_C*,*R_{Si}*)-**109**. [b] Ausbeute wurde nicht bestimmt. [c] Das Diastereomerenverhältnis wurde anhand der ¹H-NMR-Spektren durch Integration entsprechender basisliniengetreuer Resonanzsignale der Diastereomere bestimmt.

vierten Experiment nach Zugabe von Me₃SiCH₂Li zu (*S_C*)-**108** in Pentan bei –80 °C das Reaktionsgemisch noch für 48 Stunden bei –30 °C ruhen, bevor es langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde (Tabelle 5.7, Fall IV); (*S_C*,*R_{Si}*)-**109** wurde auch in diesem Fall mit moderater Diastereoselektivität (d.r. = 74:26) erhalten. Die Bestimmung der stereochemischen Reinheit von Verbindung **109** erfolgte jeweils durch ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie.

Diese Versuchsreihe lässt bereits erahnen, dass im stereokontrollierenden Schritt zwischen Aktivierungsbarrieren von lediglich geringer Energiedifferenz unterschieden wird. Die Koordinationseigenschaften von Diethylether scheinen zudem einen positiven Einfluss auf das stereochemische Resultat auszuüben. Für eine anschließende mechanistische Auseinandersetzung mit der Stereokontrolle dieser Reaktion ist jedoch zunächst das Wissen um die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums im Substitutionsprodukt von essentieller Bedeutung.

5.6.2 Eine hoch stereoselektive Lithiierung in α-Position zu einem silicium-stereogenen Zentrum zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des Substitutionsproduktes

Glücklicherweise konnte die absolute Konfiguration des Siliciumzentrums in **109** vermöge einer ungewöhnlichen Methode eindeutig als *R_{Si}* aufgeklärt werden (Schema 5.13 und Abbildung 5.14). Hierzu bediente man sich einer α-Lithiierung von (*S_C*,*R_{Si}*)-**109** (d.r. = 98:2) an der geminalen Methylenbrücke zwischen den beiden Siliciumatomen mit *tert*-Butyllithium.^[15c] Nach Auftauen der Reaktionsmischung von –80 °C auf –30 °C bildeten sich große farblose Nadeln der lithiierten, stereochemisch einheitlichen Spezies [(*S_C*,*S_C*,*R_{Si}*)-**110**]₂·C₅H₁₂ in 99% Ausbeute, was von einer außerordentlich hohen chiralen Induktion zeugt. [(*S_C*,*S_C*,*R_{Si}*)-**110**]₂ kristallisierte zusammen mit einem Molekül Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe

$P2_12_12_1$ in Form eines optisch reinen Dimers mit pseudo- C_2 -Symmetrie, das sich aus zwei Molekülen mit gleich konfigurierten Chiralitätszentren zusammensetzt (Abbildung 5.14 und Kap. 7.4.8). Eine vollständige NMR-spektroskopische Analyse von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ in $[D_6]$ -Benzol an Raumtemperatur stützte das Vorliegen einer definierten und stabilen Konfiguration am metallierten carbanionischen Zentrum auch in Lösung, da im 1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und 7Li -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signalsatz, passend zu einem einzigen Diastereomer, beobachtet wurde. Des Weiteren wurden ausschließlich von der R_{Si} -konfigurierten Verbindung Einkristalle erhalten. Dies ließ sich einwandfrei zeigen, indem man die Lithiierungsreaktion ebenso mit der nur mäßig diastereomerenangereicherten Verbindung $(S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{109}$ (d.r. = 70:30) durchführte; nach Isolierung der Einkristalle, Waschen mit Pentan und anschließender Reprotonierung mit Ammoniumchlorid wurde $(S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{109}$ hoch diastereomerenangereichert (d.r. = 98:2) zurückgewonnen (für weitere Details sei auf Kap. 7.3.23 verwiesen).

Die beiden Lithiumatome spannen zusammen mit den beiden formal S -konfigurierten carbanionischen Zentren eine ideale Vierecksfläche [Winkelsumme: $360.0(6)^\circ$] mit großen C–Li–C-Winkeln von $111.46(16)^\circ$ und $117.59(16)^\circ$ und kleinen Li–C–Li-Winkeln von $65.34(13)^\circ$ und $65.60(13)^\circ$ auf. Jedes Lithiumatom wird ausschließlich von einer Sorte von

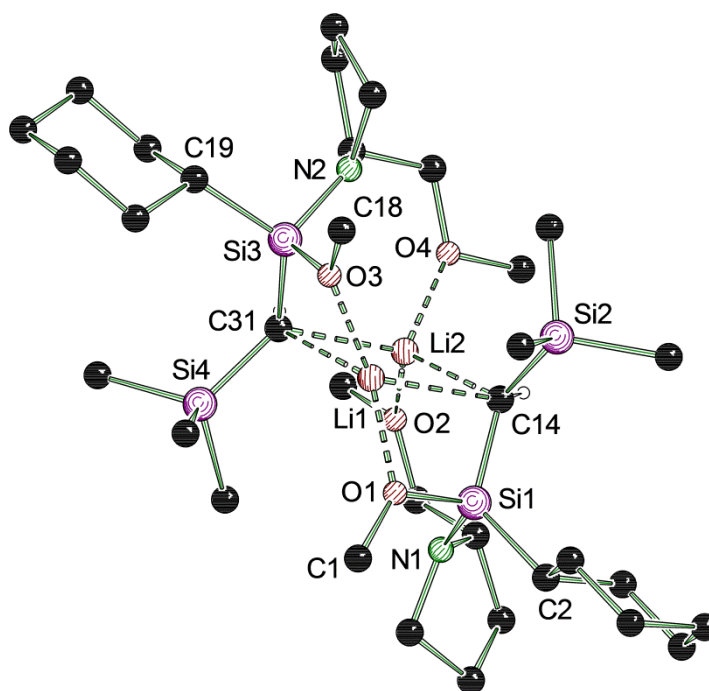


Abbildung 5.14 Molekülstruktur von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Das im Kristallsystem eingeschlossene Pentanmolekül sowie die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derjenigen an den metallierten Kohlenstoffzentren) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: C1–O1 1.418(2), C2–Si1 1.9023(18), C14–Si1 1.7934(19), C14–Si2 1.8236(19), C14–Li2 2.291(4), C14–Li1 2.376(4), C18–O3 1.424(2), C19–Si3 1.8964(18), C31–Si3 1.7951(19), C31–Si4 1.8209(19), C31–Li2 2.288(4), C31–Li1 2.363(4), Li1–O1 1.987(3), Li1–O3 2.018(3), Li2–O2 2.019(4), Li2–O4 2.038(4), N1–Si1 1.7359(17), N2–Si3 1.7390(16), O1–Si1 1.6950(14), O3–Si3 1.6938(13), Si1–C14–Si2 123.80(11), Li2–C14–Li1 65.34(13), Si3–C31–Si4 123.16(10), Li2–C31–Li1 65.60(13), C31–Li1–C14 111.46(16), C31–Li2–C14 117.59(16).

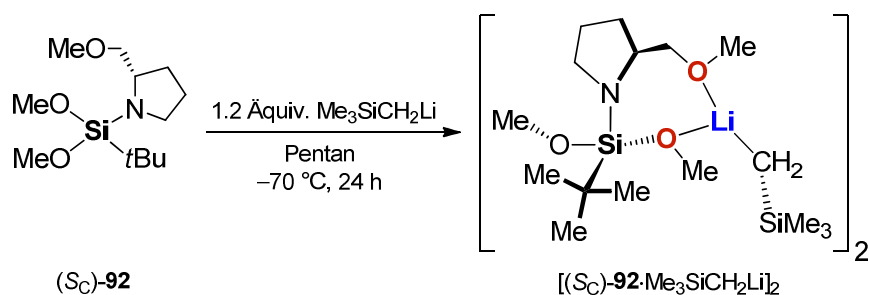
Sauerstoffdonoren koordiniert und besitzt somit eine gänzlich andere chemische Umgebung, wobei die Bindungslängen mit Werten zwischen 1.987(3) Å (Li1–O1) und 2.038(4) Å (Li2–O4) vergleichbar groß sind. Li1 ist dabei nur von den siliciumgebundenen Methoxygruppen umgeben, während Li2 nur von den beiden Methoxymethylseitenarmen koordiniert wird (Abbildung 5.14). Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt demgegenüber nur ein Singulett bei 0.96 ppm, was auf ein Aufbrechen der dimeren Struktur in Lösung hindeutet.

Das Dimer $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{110}]_2$ ist noch in einem weiteren Zusammenhang als bedeutend einzustufen, da an ihm eine Möglichkeit entdeckt wurde, in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem stereogenen Siliciumzentrum bei einer gleichzeitig großen Anzahl an funktionellen Gruppen durch Lithiierung bequem ein weiteres Chiralitätszentrum, noch dazu mit hervorragender stereochemischer Induktion, aufzubauen.

5.6.3 Ein plausibler Mechanismus der diastereotop differenzierenden Substitution an einem Siliciumzentrum

Nachdem der stereochemische Verlauf dieser Substitution zweifelsfrei entschlüsselt worden war (Schema 5.13), blieb für eine mechanistische Betrachtung noch die Frage zu klären, wie man sich eine sinnvolle Startstruktur für einen nucleophilen Angriff am Siliciumzentrum von (S_C) -**108** eigentlich vorzustellen hat. Aus der beobachteten Stereochemie allein lässt sich nämlich *a priori* nicht ableiten, aus welcher Konfiguration der beiden diastereotopen Methoxygruppen heraus der nucleophile Angriff der Alkylolithiumverbindung stattfindet. Ermutigt durch die Befunde zum koordinativen Verhalten von Si–OMe-Gruppen in Alkylolithiumaddukten^[83] und mithilfe der langjährigen Erfahrung unserer Forschungsgruppe auf dem Gebiet der Strukturchemie von Prälithiierungskomplexen^[80c,d,82b-d] wurde also in einem nächsten Schritt erstmals der Versuch unternommen, einen inerten Präkomplex einer diastereotop differenzierenden Substitutionsreaktion zu isolieren.

Die Möglichkeit, einen inerten Komplex aus (Trimethylsilyl)methylolithium und (S_C) -**108** selbst zu erzeugen, erschien wenig aussichtsreich, da die Reaktion bereits bei tiefen Temperaturen abläuft. Die verwandte *tert*-butylsubstituierte Verbindung (S_C) -**92** erwies sich hingegen in früheren Studien (Kap. 5.3.2) bereits als sehr reaktionsträge gegenüber einer nucleophilen Substitution.^[77] In der Tat gelang es, nach Austausch der Cyclohexylgruppe durch einen *tert*-Butylrest die Reaktivität des Aminodimethoxysilans gegenüber einem nucleophilen Angriff so weit herabzusenken, dass bei -70 °C ein unreaktiver dimerer Komplex aus (S_C) -**92** und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ erhalten wurde, der einkristallröntgenstrukturanalytisch und NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte (Schema 5.14, Abbildung 5.15 und Kap. 7.4.8).



Schema 5.14 Darstellung von $[(S_C)\text{-92} \cdot \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ als Präkomplexierungsmodell einer nachfolgenden stereo-kontrollierten Substitutionsreaktion am Siliciumzentrum.

Das Dimer $[(S_C)\text{-92} \cdot \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ kristallisierte in Form von farblosen Blöcken im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4_12_12$ und gewährte nun erstmals einen strukturellen Einblick in einen möglichen Präkomplex einer stereokontrollierten Substitutionsreaktion am Siliciumzentrum (Abbildung 5.15 und Kapitel 7.4.8). Das Lithiumzentrum wird von dem Methoxymethylhenkel und der siliciumgebundenen, *pro-S*-Methoxygruppe koordiniert. Die *tert*-Butylgruppe nimmt gegenüber komplexiertem (Trimethylsilyl)methylolithium auf den ersten Blick eine aus sterischen Gesichtspunkten eher ungünstig anmutende *syn*-Stellung ein. Die Li–O1-Bindungslänge ist mit 2.073(4) Å, verglichen mit der Li–O3-Bindung [2.017(4) Å], nur geringfügig verlängert, was auch in diesem Fall auf ein hohes Donorvermögen von Si–OMe-Gruppen in Lithiumaddukten hinweist.^[83] Mit einer Winkelsumme von 351.9(7)°

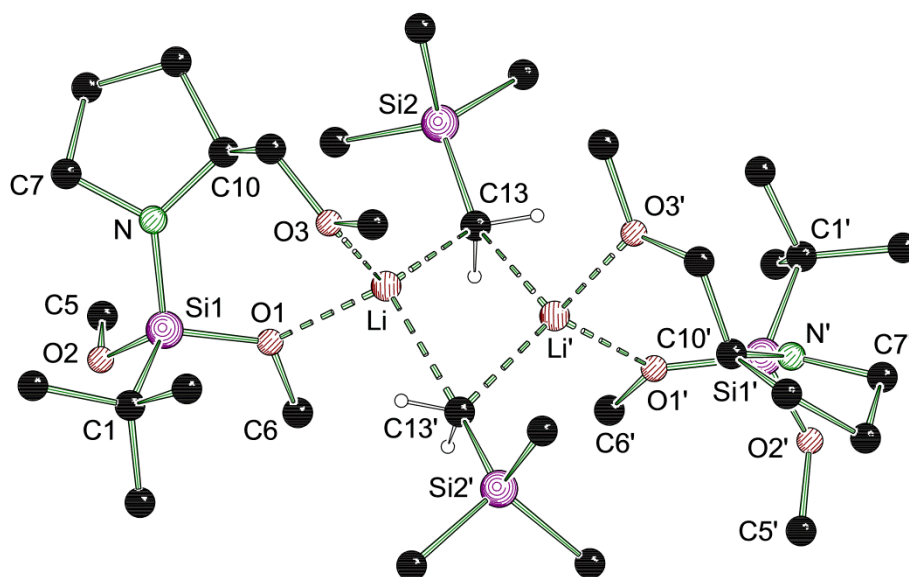


Abbildung 5.15 Molekülstruktur des Dimers $[(S_C)\text{-92} \cdot \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ im Kristall (Schakal-Darstellung^[73]). Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derjenigen an den metallierten Kohlenstoffzentren) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Si1 1.877(3), C5–O2 1.428(3), C6–O1 1.446(3), C10–N 1.474(3), C13–Si2 1.826(2), C13–Li 2.199(5), C13–Li' 2.365(4), Li–O3 2.017(4), Li–O1 2.073(4), Li–C13' 2.365(4), Li–Li' 2.574(7), N–Si1 1.694(2), O1–Si1 1.6521(15), O2–Si1 1.6407(16), Si2–C13–Li 118.21(16), Si2–C13–Li' 157.46(17), Li–C13–Li' 68.55(17), O3–Li–O1 96.28(17), O3–Li–C13 126.0(2), O1–Li–C13 116.17(18), O3–Li–C13' 106.33(17), O1–Li–C13' 101.83(17), C13–Li–C13' 107.38(16), C6–O1–Si1 120.95(14), C5–O2–Si1 122.98(16).

befindet sich der Li–C13–Li'–C13'-Vierring außerdem in einer leicht gefalteten Konformation. Die ^1H -NMR-Signale ($[\text{D}_6]$ -Benzol) der Si–OMe-Gruppen der freien Verbindung (S_C)-**92** liegen bei 3.41 ppm und 3.47 ppm. In dem Komplex $[(S_C)\text{-92}\cdot\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ weist eine der beiden siliciumgebundenen Methoxygruppen mit 3.35 ppm eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld auf, während die andere mit 3.50 ppm nur unwesentlich in ihrer chemischen Verschiebung beeinflusst wird. Folglich kann auch in Lösung eine definierte Spezies angenommen werden, in der nur eine bestimmte der beiden diastereotopen Si–OMe-Gruppen an einer koordinativen Bindung zu einem Lithiumzentrum beteiligt ist. Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 2.44 ppm.

Tatsächlich ergab sich auch aus der Energieoptimierung der Molekülstruktur im Kristall auf dem theoretischen Niveau M052X/6-31+G(d) $^{[69,93]}$, dass die kristallisierte Spezies $[(S_C)\text{-92}\cdot\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ gegenüber dem denkbaren alternativen Komplex *anti*- $[(S_C)\text{-92}\cdot\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$, in welchem die *tert*-Butylgruppe *anti* zum Nucleophil $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ positioniert ist, die um 25 kJ mol^{-1} günstigere Konfiguration eines solchen dimeren Adduktes aus (S_C)-**92** und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ darstellt, da durch die gefundene Anordnung vermutlich repulsive Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen des *tert*-Butylrestes und des Fünfrings von SMP effizient vermieden werden.

Das monomere, cyclohexylsubstituierte Modellsystem **syn-Cy-E** (Abbildung 5.16), das sich von der experimentell erfassten dimeren Spezies $[(S_C)\text{-92}\cdot\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ ableiten ließ, wurde nun als plausible Startstruktur für eine umfassende mechanistische Studie der in Schema 5.13 dargestellten Reaktion von (S_C)-**108** mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ gewählt. Zu diesem Zweck wurden DFT-Rechnungen auf dem theoretischen Niveau M052X/6-31+G(d) $^{[69]}$ unter der Annahme eines Reaktionsverlaufes über monomere Spezies durchgeführt (für weitere Details zu den quanten-

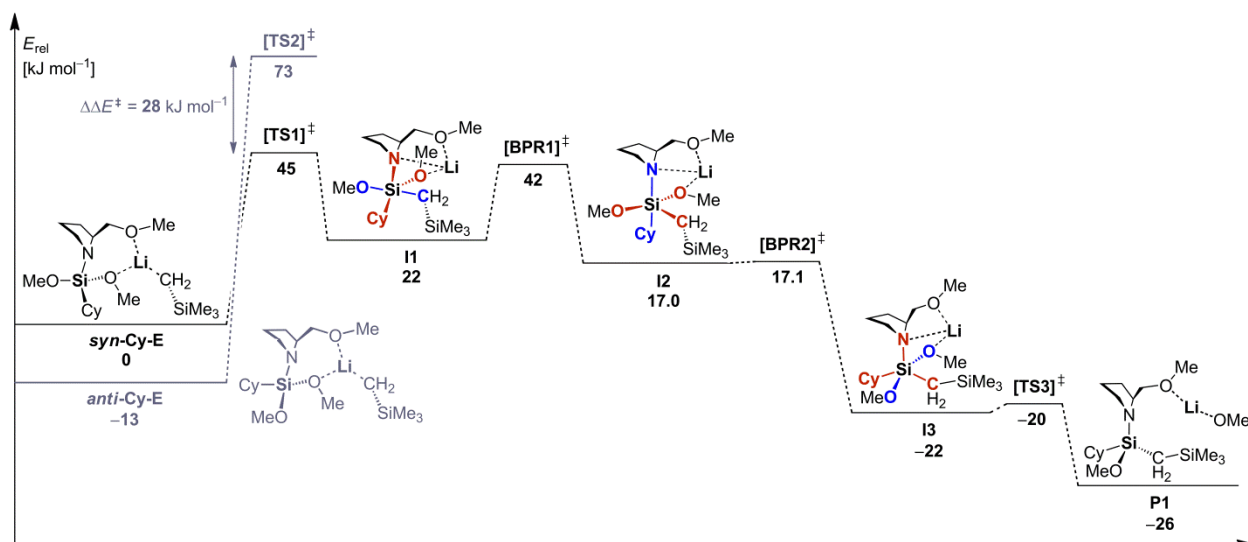


Abbildung 5.16 Vorgeschlagener Permutationsmechanismus der diastereoselektiven Substitution an Amino-dimethoxysilanen (axiale Substituenten: blau; äquatoriale Substituenten: rot) [M052X/6-31+G(d)]. $^{[69]}$ Cy = Cyclohexyl, $[\text{TS}]^\ddagger$ = Übergangszustand des Angriffs beziehungsweise Austritts einer Gruppe, $[\text{BPR}]^\ddagger$ = Übergangszustand einer Berry-Pseudorotation. Zahlenwerte in $[\text{kJ mol}^{-1}]$.

chemischen Rechnungen sei auf Kap. 7.2 und Kap. 9 verwiesen).

Abbildung 5.16 zeigt zusammenfassend den vollständigen vorgeschlagenen Mechanismus der diastereoselektiven Substitution, der zunächst in seiner Gesamtheit erläutert werden soll. Ausgehend von **syn-Cy-E** lässt sich nun der erste und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion, der Angriff des Nucleophils am Siliciumzentrum, formulieren. Hierfür wurde ein Übergangszustand $[\text{TS1}]^\ddagger$ mit einer Barriere von 45 kJ mol^{-1} errechnet, der zunächst zu dem zentralen und für die weitere Diskussion entscheidenden trigonal-bipyramidalen Intermediat **I1** führt (Abbildung 5.17). In dieser fünffach koordinierten Siliciumspezies wird das Lithiumkation über drei Donoratome chelatisiert. Auch das siliciumgebundene Stickstoffatom (Winkelsumme um N: 354°) ist dabei, zumindest leidlich, an einer Koordination beteiligt (N–Li: 2.13 \AA). Das Lithiumkation ist Teil eines Si–N–Li–O-Vierrings, der über die beiden äquatorialen Amino- und Methoxygruppen mit einem N–Si–O-Winkel von 103° aufgespannt wird (Abbildung 5.17).

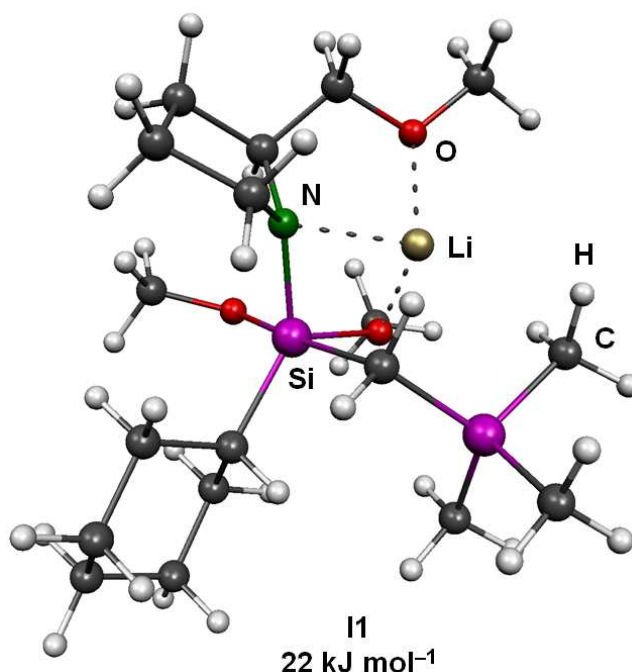


Abbildung 5.17 Zentrale pentakoordinierte Spezies **I1** im Mechanismus der stereokontrollierten Substitution (Molekel-Darstellung^[94]) [M052X/6-31+G(d)].^[69]

Ein denkbarer alternativer, einleitender Angriff am Siliciumzentrum ausgehend von **anti-Cy-E** über den Übergangszustand $[\text{TS2}]^\ddagger$ kann angesichts einer Differenz ($\Delta\Delta E^\ddagger$) der beiden Übergangszustände $[\text{TS1}]^\ddagger$ und $[\text{TS2}]^\ddagger$ von 28 kJ mol^{-1} ausgeschlossen werden. Für den nucleophilen Angriff ist es dabei irrelevant, dass **anti-Cy-E** in seiner Energie sogar um 13 kJ mol^{-1} niedriger liegt als **syn-Cy-E**. Nach dem Curtin-Hammett-Prinzip entscheidet einzig und allein der energieärmste Übergangszustand (hier $[\text{TS1}]^\ddagger$) über die Richtung einer Reaktion (Abbildung 5.16). Die Ursache für die energetische Bevorzugung von $[\text{TS1}]^\ddagger$ gegenüber $[\text{TS2}]^\ddagger$ ist höchst wahrscheinlich von stereoelektronischer Natur, da in $[\text{TS1}]^\ddagger$ aufgrund einer sich quasi-axial befindlichen,

elektronegativen Si–OMe-Gruppe die zusätzliche Elektronendichte des eintretenden carbanionischen Substituenten deutlich besser über das Molekülsystem stabilisiert werden dürfte (Abbildung 5.18).^[95]

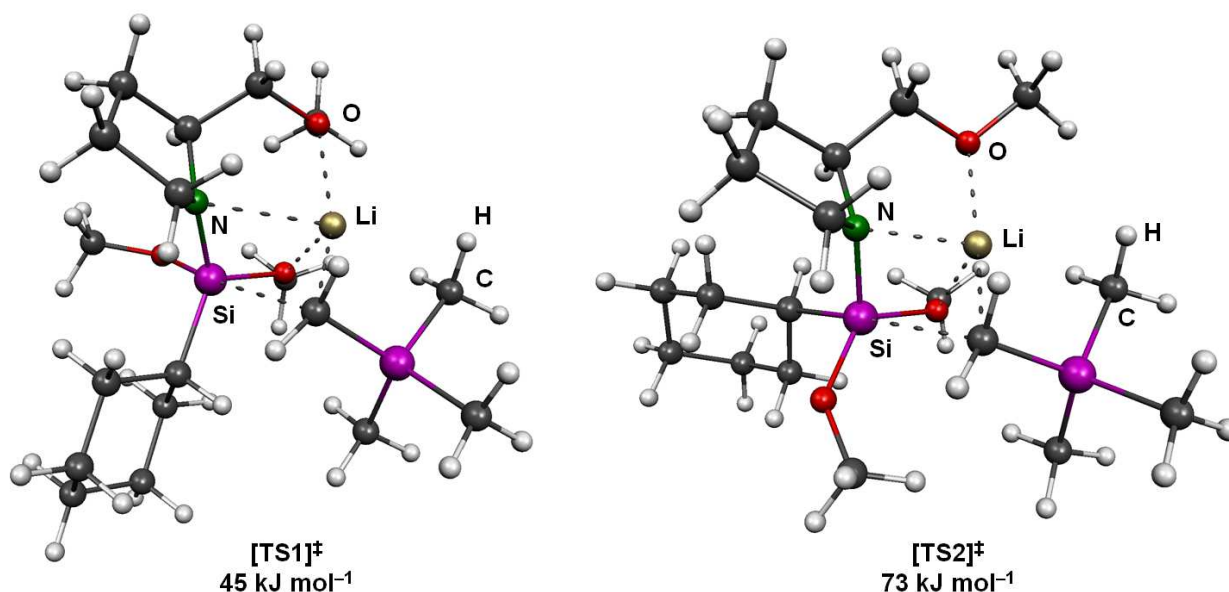


Abbildung 5.18 Berechnete Übergangszustände $[TS1]^\ddagger$ und $[TS2]^\ddagger$ des einleitenden, nucleophilen Angriffs am Siliciumzentrum (Molekel-Darstellung^[94]) [M052X/6-31+G(d)].^[69]

Auch ausgehend von den monomeren, *tert*-butylsubstituierten Edukten *syn-tBu-E* und *anti-tBu-E* wurden die Übergangszustände eines nucleophilen Angriffs am Siliciumzentrum berechnet (Abbildung 5.19). Wiederum stellte sich ein Angriff über den *syn*-konfigurierten Übergangszustand $[TS4]^\ddagger$ als der günstigste heraus ($\Delta\Delta E^\ddagger = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$). Auch erklären die im Vergleich zum Cyclohexylsilan deutlich höheren Aktivierungsbarrieren die beobachtete Inhibierung der

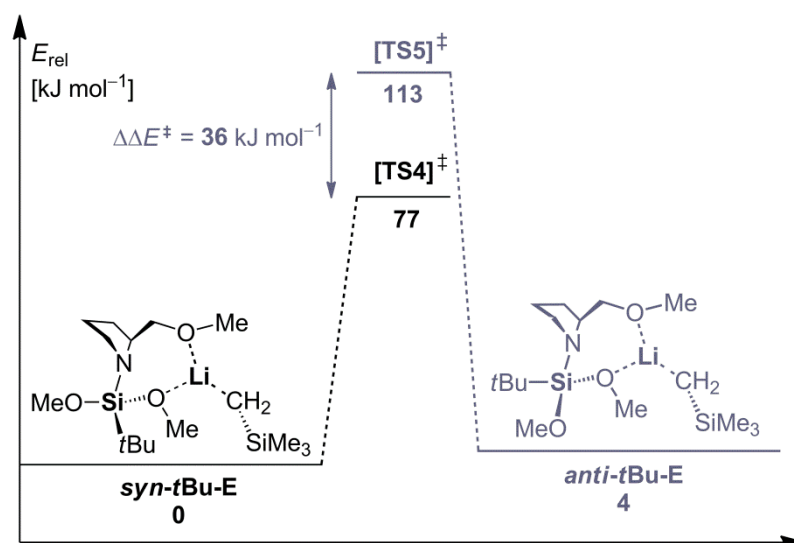


Abbildung 5.19 Übergangszustände des nucleophilen Angriffs ausgehend von den *tert*-butylsubstituierten Edukten [M052X/6-31+G(d)].^[69] Zahlenwerte in kJ mol^{-1} .

Reaktion zwischen (*S_C*)-**92** und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$, die selbst bei 0 °C nicht abläuft.

Über eine erste Berry-Pseudorotation $[\text{BPR1}]^\ddagger$ ($\Delta E^\ddagger = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) wandelt sich dann **I1** in das um 5 kJ mol^{-1} geringfügig stabilere Intermediat **I2** um (Abbildung 5.16). Von hier aus ist die Irreversibilität des Prozesses vorgezeichnet. Nach Durchlaufen einer zweiten Berry-Pseudorotation $[\text{BPR2}]^\ddagger$ geht **I2** quasi barriereelos in die stabilste pentakoordinierte Spezies (**I3**) über. Hier befinden sich nun beide Si–OMe-Gruppen in der nach der VSEPR-Vorhersage und in Übereinstimmung mit der Regel von Bent elektronisch und sterisch besonders günstigen axialen Position.^[95] Eine geringe Barriere $[\text{TS3}]^\ddagger$ von nur 2 kJ mol^{-1} beschließt die Reaktion durch Eliminierung der an das Lithiumzentrum koordinierten Methoxygruppe unter gleichzeitiger Bildung des *R_{Si}*-konfigurierten Produktes **P1**, das tatsächlich auch im Experiment (Schema 5.13) bei tiefen Temperaturen als Hauptdiastereomer erhalten wird.

Doch in welchem Schritt findet nun eigentlich die Festlegung der Stereochemie des Produktes statt? Diese Frage soll abschließend anhand von Abbildung 5.20 erörtert werden. Ausgehend von der Primärzwischenstufe **I1** lässt sich nämlich noch ein zweiter Weg der Weiterreaktion finden, da von hier aus auch ein direkter Austritt der äquatorialen Methoxygruppe denkbar wäre. Es konnte indes gezeigt werden, dass diesem Schritt eine Berry-Pseudorotation $[\text{BPR3}]^\ddagger$ mit einer Aktivierungsenergie von 30 kJ mol^{-1} vorausginge (**I1** → **I4**), um die Abgangsgruppe zunächst in die für eine Eliminierung aus trigonal-bipyramidalen Systemen bevorzugte axiale Position zu bringen (Abbildung 5.20, Weg B). Setzte **I4** die nun axiale, an das Lithiumatom koordinierte Methoxygruppe über einen Übergangszustand $[\text{TS6}]^\ddagger$ ($\Delta E^\ddagger = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$) frei, so wäre das Substitutionsprodukt **P2** jedoch *S_{Si}*-konfiguriert, wodurch Weg B als dominierender Reaktionspfad ausscheidet (Abbildung 5.20).

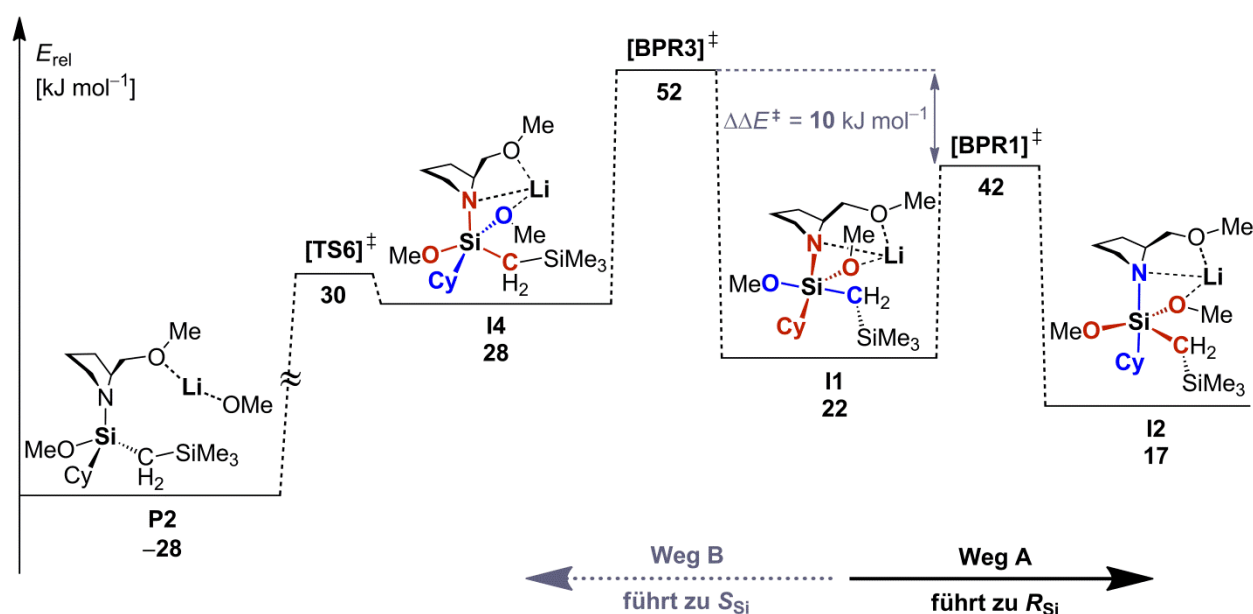


Abbildung 5.20 Stereodeterminierende Differenzierung zwischen den beiden diastereomorphen Permutationsübergangszuständen $[\text{BPR1}]^\ddagger$ und $[\text{BPR3}]^\ddagger$ (axiale Substituenten: blau; äquatoriale Substituenten: rot) [M052X/6-31+G(d)].^[69] Zahlenwerte in $[\text{kJ mol}^{-1}]$.

Das Durchlaufen eines separaten, die Stereochemie des Produktes festlegenden Schrittes wird auch durch die experimentellen Daten (Schema 5.13 und Tabelle 5.7) gestützt. In der Differenz der Übergangszustände ($\Delta\Delta E^\ddagger = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) der beiden Permutationen **[BPR1]**[‡] und **[BPR3]**[‡] spiegelt sich also ein in der Tat auch im Experiment bei tiefen Temperaturen in Pentan beobachteter Diastereomerenüberschuss zugunsten des *R*_{Si}-konfigurierten Substitutionsproduktes (*S*_C,*R*_{Si})-**109** wider (Tabelle 5.7). Kleine Energiedifferenzen, wie sie für einen Pseudorotationsmechanismus gefunden wurden, könnten also in der Tat die stereochemische Richtung bestimmen, was naturgemäß umso kontrollierter erfolgen sollte, je tiefer die Temperatur ist.

Einige wesentliche strukturelle Besonderheiten dieses Mechanismus sollen im Folgenden noch etwas deutlicher herausgearbeitet werden. Wie an dem pentavalenten Intermediat **I1** (Abbildung 5.17) bereits festgestellt wurde, ist zunächst die Tatsache auffallend, dass das siliciumgebundene Stickstoffatom in den höherkoordinierten Spezies selbst auch zu einem koordinierenden Donor wird. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass ein vom Siliciumatom gewöhnlich ausgeübter stabilisierender Einfluss auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms von Si–N-Bindungen in tetrakoordinierten Aminosilanen aufgrund der nun aus der Höherkoordination resultierenden Zunahme der Elektronendichte am Siliciumzentrum nicht mehr zum Tragen kommt. Das Lithiumkation wird dadurch während des gesamten Pseudorotationsprozesses nicht gezwungen, seine Position zu ändern und kann so immer von drei Donoratomen koordiniert werden. Dadurch wird einerseits die für einen zielgerichteten stereochemischen Verlauf notwendige Starrheit im Molekülgerüst erzeugt, wodurch aber gleichzeitig immer noch eine ausreichend hohe Flexibilität für die Permutationsvorgänge gewahrt bleibt.^[xxxv] Diese Feststellung ist von großer Bedeutung, da dadurch sogar ein Reaktionsverlauf ausgehend von einer dimeren Spezies von der Gestalt des isolierten Komplexes [(*S*_C)-**92**·Me₃SiCH₂Li]₂ denkbar ist. In der Tat konnten auf niedrigem theoretischen Niveau [HF/3-21G] auch die beiden Übergangszustände **dim-[TS1]**[‡] ($\Delta E^\ddagger = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$) und **dim-[TS2]**[‡] ($\Delta E^\ddagger = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$) eines einleitenden, nucleophilen Angriffs aus den dimeren [Cyclohexylsilan·Me₃SiCH₂Li]₂-Komplexen (*syn*-**Cy-E**)₂ und (*anti*-**Cy-E**)₂ gefunden werden, wobei sich abermals eine klare energetische Bevorzugung des Angriffs über einen *syn*-konfigurierten Übergangszustand {**dim-[TS1]**[‡]} ausgehend von (*syn*-**Cy-E**)₂ abzeichnete ($\Delta\Delta E^\ddagger = 76 \text{ kJ mol}^{-1}$), analog der Konfiguration der kristallographisch erfassten Struktur [(*S*_C)-**92**·Me₃SiCH₂Li]₂ (Abbildung 5.15). Die energieoptimierten Strukturen **I2** und **I4** (Abbildung 5.21) geben desweiteren Aufschluss darüber, weshalb Weg A in Abbildung 5.20, und damit ein Verlauf über **I2**, die energetisch günstigere Variante der beiden Permutationen ist. In **I2** ist das Stickstoffatom nun signifikant an einer Koordination des Lithiumzentrums beteiligt (Winkelsumme um N: 334°, N–Li: 1.92 Å). Zudem kann sich aufgrund des kleineren N–Si–O-Winkels (79°) zwischen der axialen Aminofunktion und der an der Koordination beteiligten, äquatorialen Methoxygruppe ein im Vergleich zu **I1** stabilerer Si–N–

^[xxxv] Die gezogenen Schlussfolgerungen harmonisieren in besonderer Weise mit dem von Woodward und Hoffmann betonten „unumstößlichen Grundsatz [...], dass eine chemische Reaktion umso glatter verläuft, je mehr Bindungsbeziehungen in ihrem Verlauf erhalten bleiben“: Siehe S. 869 in: R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869.^[96] Siehe hierzu auch S. 474 in: H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 461-475.^[97]

Li–O-Vierring ausbilden, was merklich zu dem Energiegewinn bei der Konfigurationsänderung (**I1** → **I2**) beitragen dürfte. **I4** weist zwar ähnlich günstige strukturelle Parameter (Winkelsumme um N: 346°, N–Li: 2.02 Å, N–Si–O: 86°) hinsichtlich der koordinativen Eigenschaften des pentakoordinierten Molekülanions auf. In **I2** befinden sich jedoch die beiden sterisch anspruchsvollsten Substituenten, der Cyclohexyl- und der Pyrrolidinyllring, in axialer Position und gehen dadurch abstoßenden Wechselwirkungen effektiv aus dem Weg (Abbildung 5.21). Darin liegt wohl die Hauptursache für die um 11 kJ mol⁻¹ bevorzugte Bildung von **I2** gegenüber **I4**, was sich ebenso in dem zugehörigen Übergangszustand [**BPR1**][‡] positiv bemerkbar macht.

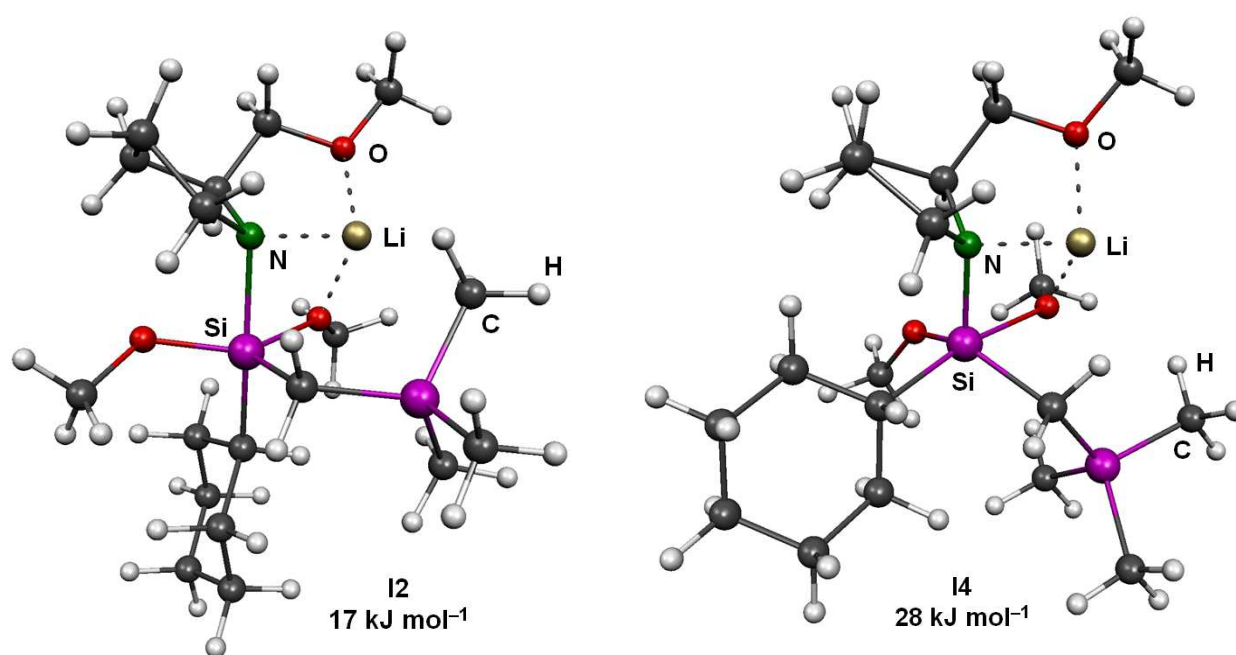
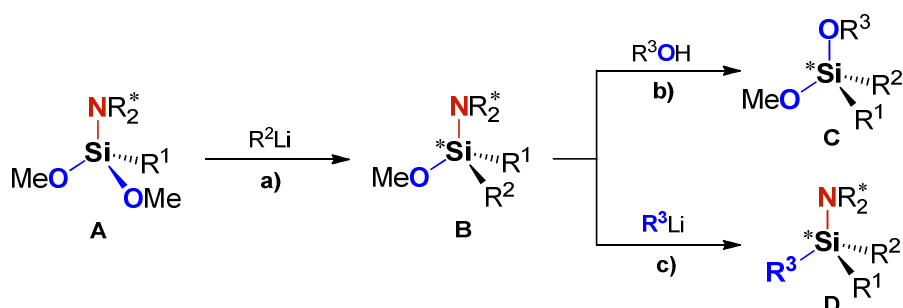


Abbildung 5.21 Berechnete pentakoordinierte Spezies **I2** und **I4** (Molekel-Darstellung^[94]) [M052X/6-31+G(d)].^[69]

Zusammenfassend konnte ein in sich schlüssiges mechanistisches Modell der Stereokontrolle in Substitutionsreaktionen an chiralen Aminodimethoxysilanen entwickelt werden, wobei bislang einzigartige strukturelle Informationen in die mechanistische Betrachtung miteinbezogen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass hier sehr wahrscheinlich zwischen einem geschwindigkeits- und einem stereochemiebestimmenden Schritt unterschieden werden muss. Die Festlegung des stereochemischen Verlaufs der Gesamtreaktion würde in diesem Bild über eine Konkurrenz zweier diastereomorpher Berry-Pseudorotationen entschieden, an deren Ende jeweils ein axialer Austritt der Methoxygruppe stünde. Die Ergebnisse dieses Beitrags dürften ganz allgemein zu einem besseren Verständnis von stereokontrollierten Substitutionsreaktionen an schweren Hauptgruppenelementen wie auch von übergangsmetallvermittelten Reaktionen, in denen höherkoordinierte Intermediate eine Rolle spielen, beitragen und Licht in ihre oft nur schwer zu verfolgenden stereochemischen Mechanismen bringen.

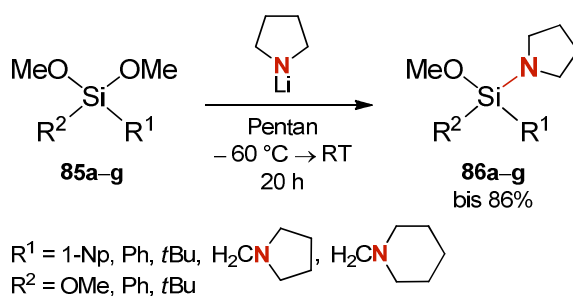
6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer **neuen asymmetrischen Synthesestrategie für N,O-funktionalisierte Organosilane mit stereogenem Siliciumzentrum** (Schema 6.1, Weg **a**) einschließlich deren Reaktivität und stereochemischem Verhalten in weiteren Transformationen (Schema 6.1, Wege **b** und **c**). Ferner wurden wichtige Anwendungsgebiete dieser vielseitigen Verbindungsklasse aufgezeigt, bevor in einer abschließenden theoretischen Auseinandersetzung mit dieser hoch diastereoselektiven Substitutionsreaktion (Schema 6.1, Weg **a**) ein erster detaillierter Blick auf den Mechanismus der Stereokontrolle mithilfe von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen geworfen wurde.



Schema 6.1 Allgemeine Strategie der Darstellung funktionalisierter, siliciumstereogener Organosilane.

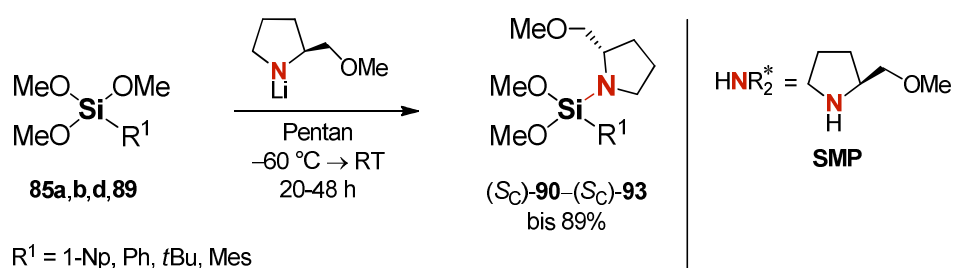
Zu Beginn der Arbeit wurde ein einstufiger, direkter Methoxy/Amino-Austausch ausgehend von Methoxysilanen und einem sekundären Lithiumamid als Schlüsselreaktion für die Darstellung von chiralen Aminomethoxysilanvorstufen entdeckt, anhand derer anschließend die neue stereoselektive Syntheseroute ausgearbeitet wurde. Diese grundlegende Reaktion an Methoxysilanen, dessen Potential bislang jedoch weitgehend unerkannt blieb, führte zu einer Reihe von **neuen Silanbausteinen mit aromatischen und aliphatischen Substituenten**, darunter auch zu den **ersten Vertretern von α -Aminosilanen**, die zugleich eine Si-OMe und eine Si-NR₂-Funktion tragen (Schema 6.2).^[58]



Schema 6.2 Einstufiger, direkter Methoxy/Amino-Austausch durch Lithiumpyrrolidid.

In quantenchemischen Rechnungen auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d) wurde diese präparativ interessante Einstufensubstitution von ihrer thermodynamischen Seite näher beleuchtet, um die entscheidenden Faktoren für die hohe Triebkraft des Aufbrechens einer Si–O– zugunsten der Bildung einer Si–N-Bindung zu entschlüsseln. Dabei konnte anhand von berechneten Reaktionsenthalpien mit „nackten“ Anionen wie auch lithiierten monomeren und aggregierten Spezies gezeigt werden, dass neben der **besseren Stabilisierung der negativen Ladung im Methoxidanion** wohl auch **metallunterstützte Aggregationseffekte** entscheidenden Anteil an der weit auf Seiten der Aminosilane liegenden Gleichgewichtslage haben.^[58]

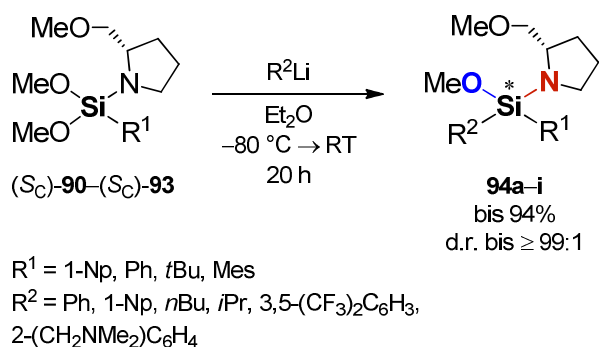
Reaktivitätsstudien an diesen neuen Aminomethoxysilanen mit lithiumorganischen Verbindungen sowie mit hydroxyfunktionalisierten Reagenzien lieferten wichtige Erkenntnisse zur Chemoselektivität in nachfolgenden Transformationen. **Erstere Reagenzien** führten selektiv zur **Substitution einer Methoxygruppe**, während **letzte** die **Silylaminofunktion kontrolliert in eine Siloxyfunktion** überführten. Die Beständigkeit der Silicium-Stickstoff-Bindung gegenüber nucleophilen Angriffen und ihre bequeme Spaltung durch Hydroxygruppen bildeten nun ideale Voraussetzungen für eine konzeptionell neue Art des Aufbaus asymmetrisch substituierter und gleichzeitig heteroatomfunktionalisierter Siliciumzentren. Dazu wurden zunächst die geeigneten, nun chiralen Ausgangsverbindungen (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** über einen einfachen Methoxy/SMP-Austausch synthetisiert (Schema 6.3), um im Anschluss daran zu untersuchen, ob das intramolekulare chirale Auxiliar einen stereodirigierenden Einfluss während einer nucleophilen Methoxysubstitution durch Organolithiumreagenzien ausübt.^[77]



Schema 6.3 Bereitstellung der chiralen SMP-substituierten Vorstufen.

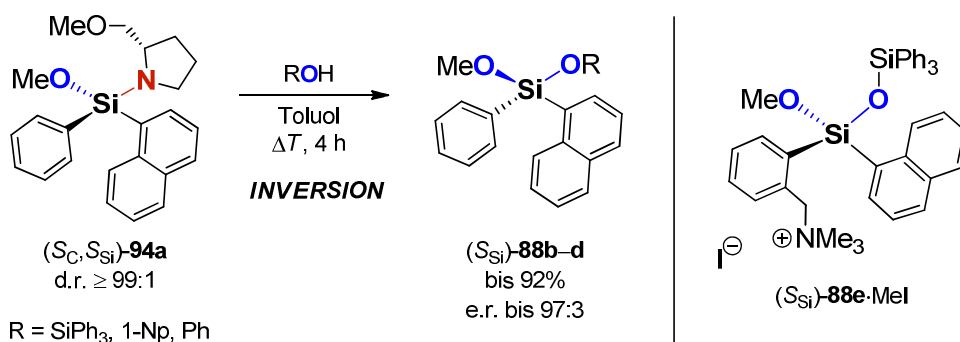
Die Umsetzung der chiralen Aminodimethoxysilane (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** mit Alkyl- und Aryllithiumreagenzien erfolgte **hoch stereokontrolliert mit Diastereoselektivitäten von 88:12 bis $\geq 99:1$** , wodurch eine effektive und bislang einzigartige **substratkontrollierte Route zu N,O-funktionalisierten Silanen mit siliciumzentrierter Chiralität** eröffnet wurde (Schema 6.4). Besonderheiten wie das Auftreten von Stereokonvergenz und die hohe Konfigurationsstabilität der siliciumchiralen Verbindungen erhärteten dabei die These eines komplexen, mehrstufigen Substitutionsmechanismus. Über eine **reagenzkontrollierte Synthese** eines Aminomethoxysilans [(*S_C*,*S_{Si}*)-**94a**] ließ sich ferner zeigen, dass es sich bei dieser Art von Stereokontrolle **nicht um einen thermodynamischen Epimerisierungsprozess** handeln kann, sondern die Festlegung

der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum bei den Reaktionen in Schema 6.4 vielmehr auf **kinetische Ursachen** zurückzuführen ist.^[77]



Schema 6.4 Hoch diastereoselektive Substitution zum Aufbau asymmetrisch substituierter Siliciumzentren.

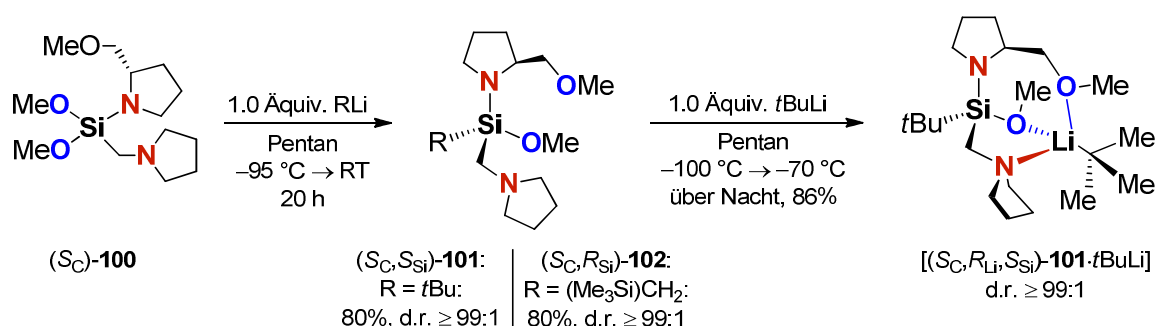
Die aus den Voruntersuchungen erhaltenen Erkenntnisse zur Chemoselektivität der Umsetzung von Aminomethoxysilanen mit Hydroxyfunktionen konnten schließlich auch erfolgreich auf die siliciumstereogenen Systeme übertragen werden (Schema 6.5). Mehr noch, diese Substitutionen verliefen **stereospezifisch** und, wie sich durch Röntgenstrukturanalyse an dem enantiomerenreinen N-methylierten Derivat $(S_{\text{Si}})\text{-}88\cdot\text{MeI}\cdot\text{THF}$ zeigen ließ, unter **Inversion der Konfiguration** am siliciumchiralen Zentrum (Schema 6.5).^[77]



Schema 6.5 Stereospezifischer NR_2/OR -Austausch zur Darstellung hoch enantiomerenangereicherter Methoxysiloxane (links). Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Substitution anhand des Ammoniumiodids $(S_{\text{Si}})\text{-}88\cdot\text{MeI}$ (rechts).

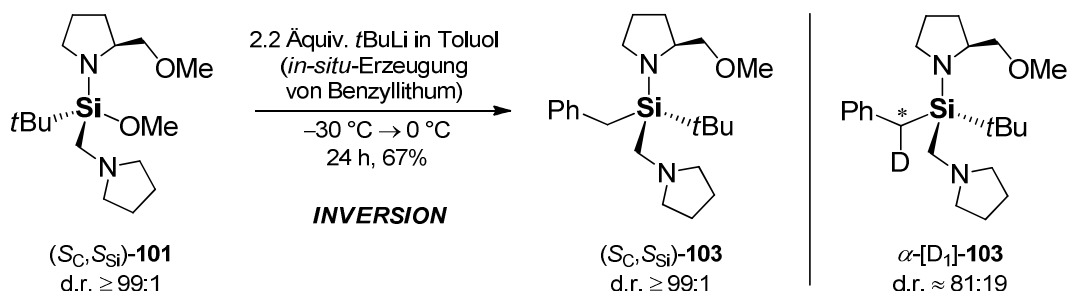
Nach Einführung einer zusätzlichen α -Aminofunktion, Si–N-Bindungsknüpfung und nucleophiler Substitution wurden die beiden **hochfunktionalisierten siliciumstereogenen Silane** $(S_C, S_{\text{Si}})\text{-}101$ und $(S_C, R_{\text{Si}})\text{-}102$ in **diastereomerenreiner Form** ohne die Notwendigkeit eines zusätzlichen stereochemischen Anreicherungsschrittes erhalten und damit ein neuer Typ von chiralen, chelatisierenden N,O-Liganden auf Siliciumbasis eingeführt (Schema 6.6). Die absolute Konfiguration des Siliciumstereozentrums wurde in beiden Fällen eindeutig durch Einkristallröntgenstrukturanalyse der entsprechenden Ammoniumiodide aufgeklärt. Durch den größeren Atomradius von Silicium, verglichen mit seinem leichteren Homologen, wird die chirale Infor-

mation über die Donoratome nun weiter in die Molekülperipherie ausgestrahlt, so dass dieses neuartige Strukturmotiv mit siliciumzentrierter Asymmetrie interessante koordinative Eigenschaften aufweisen sollte, wie sich an dem **bislang einzigartigen monomeren *t*BuLi-Addukt** $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}101 \cdot t\text{BuLi}]$ mit **vierfach und asymmetrisch substituiertem Lithiumzentrum** eindrucksvoll zeigen ließ (Schema 6.6). Der Komplex wurde röntgenkristallographisch charakterisiert. Die Koordination des siliciumgebundenen Sauerstoffatoms an das Lithiumzentrum ist darüber hinaus als ein wichtiges **experimentelles Indiz für die Beteiligung von Si-OR-Gruppen an Präkomplexen von Substitutionsreaktionen an Alkoxysilanen** zu werten.^[83]



Schema 6.6 Darstellung stereochemisch reiner N,O-Silane und das erste monomere tetrakoordinierte *t*BuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität.

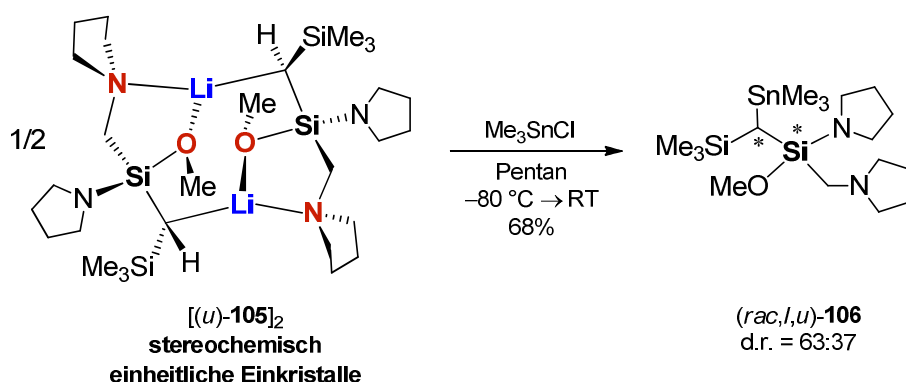
Studien zur Reaktivität des $[\text{Methoxysilan} \cdot t\text{BuLi}]$ -Komplexes führten in Toluol zu einer **unerwarteten Synthese des siliciumchiralen Benzyl-*tert*-butylsilans** $(S_C, S_{Si})\text{-}103$ nach einer vorausgehenden Deprotonierung von Toluol und unmittelbar folgendem *in-situ*-Angriff von Benzyllithium an $(S_C, S_{Si})\text{-}101$ mit **vollständigem Erhalt der stereochemischen Integrität unter Inversion der Konfiguration** am stereogenen Siliciumzentrum (Schema 6.7). Die absolute Konfiguration von $(S_C, S_{Si})\text{-}103$ konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Boranadduktes zweifelsfrei aufgeklärt werden. Über ein Deuteriummarkierungsexperiment wurde überdies nachgewiesen, dass der Grund für die Notwendigkeit von zwei Äquivalenten *t*BuLi in einer erneuten Deprotonierung an der aufgrund des benachbarten Siliciumatoms nun deutlich



Schema 6.7 Stereospezifität und stereochemischer Verlauf der Methoxysubstitution mit *in-situ* generiertem Benzyllithium (links). Nachweis der intermediären α -Lithiierung durch ein zweites Äquivalent einer Alkylolithiumspezies (rechts).

acidifizierten Benzylposition im Substitutionsprodukt (S_C, S_{Si})-**103** zu finden ist.^[83]

In einem weiteren Projekt konnte gezeigt werden, dass ein asymmetrisch substituiertes Siliciumzentrum in einem aminomethylfunktionalisierten Aminomethoxysilan allein in der Lage ist, einen **intramolekularen Chiralitätstransfer von Silicium auf ein benachbartes Kohlenstoffatom** zu bewirken. Das stereochemisch homogene, lithiierte Intermediat $[(u)\text{-}105]_2$ wies dabei ein **gänzlich neues Strukturmotiv in der Chemie dimerer Lithiumspezies** auf und konnte mit einem Diastereomerenüberschuss von 26% zu dem α -stannylierten Abfangprodukt (rac,l,u)-**106** umgesetzt werden (Schema 6.8).

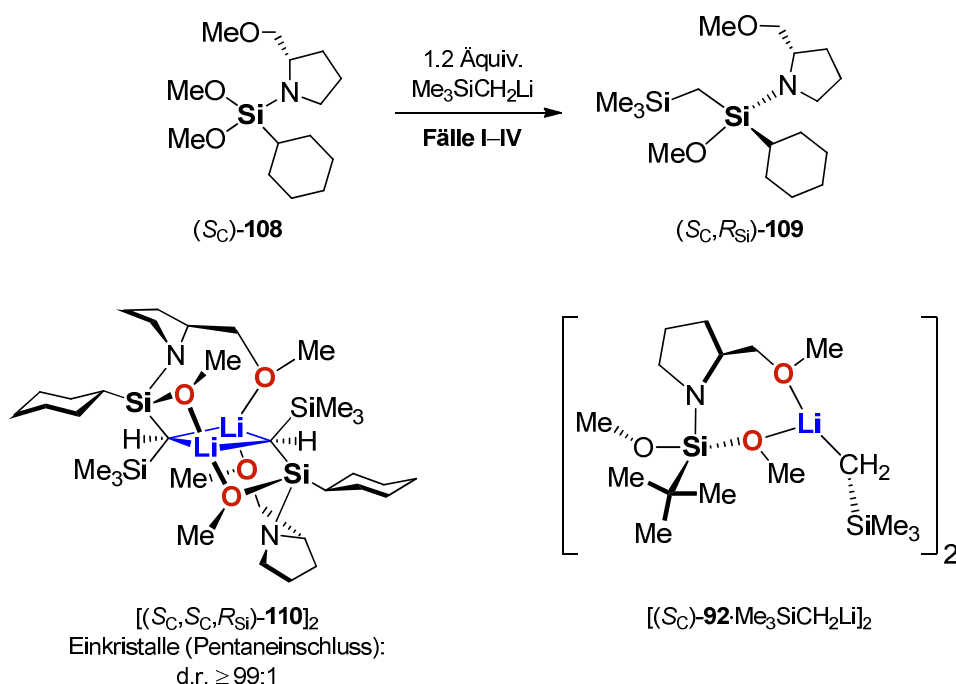


Schema 6.8 Stereochemisch definierte, α -lithiierte Spezies und stereoselektive Abfangreaktion mit Me_3SnCl .

Im letzten Teil der Arbeit wurde der Mechanismus der neu entwickelten substratkontrollierten, diastereoselektiven Substitutionsreaktion einer eingehenden Betrachtung unterzogen, um nach **Zusammenführen von experimentellen Daten und DFT-Rechnungen** schließlich ein **plausibles Modell der Stereokontrolle** darlegen zu können. Die im Detail untersuchte Reaktion von (S_C)-**108** mit (Trimethylsilyl)methylolithium, dessen stereochemischer Verlauf nach Einkristallröntgenstrukturanalyse des α -lithiierten optisch reinen Dimers $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}110]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ entschlüsselt werden konnte, verlief in Pentan bei tiefen Temperaturen (-30°C) mit moderater ($d.r. = 74:26$), dagegen bei zunehmend höheren Temperaturen (0°C) mit abnehmender Stereoselektivität ($d.r. = 45:55$) (Schema 6.9). Bei -80°C gelang **erstmalig die Isolierung eines inerten, dimeren Komplexes aus (S_C)-92 und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$** , der als Vorkoordinationsmodell für einen unmittelbar folgenden nucleophilen Angriff an einem Methoxysilan betrachtet werden kann. $[(S_C)\text{-}92 \cdot \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ konnte durch Röntgenstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden (Schema 6.9).

Nach ausführlichen quantenchemischen Berechnungen von möglichen Übergangszuständen des nucleophilen Angriffs, pentakoordinierten Intermediaten und Konfigurationsänderungen in trigonal-bipyramidalen Spezies auf dem theoretischen Niveau M052X/6-31+G(d) wurde als **geschwindigkeitsbestimmender Schritt der nucleophile Angriff am Siliciumzentrum** und als stereochemisch entscheidender Schritt ein **Permutationsprozess** vorgeschlagen, bei dem zwischen **zwei konkurrierenden Berry-Pseudorotationen** ($\Delta\Delta E^\ddagger = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) differenziert

wird, wodurch die vornehmliche Bildung des R_{Si} -konfigurierten Diastereomers erklärt werden konnte.

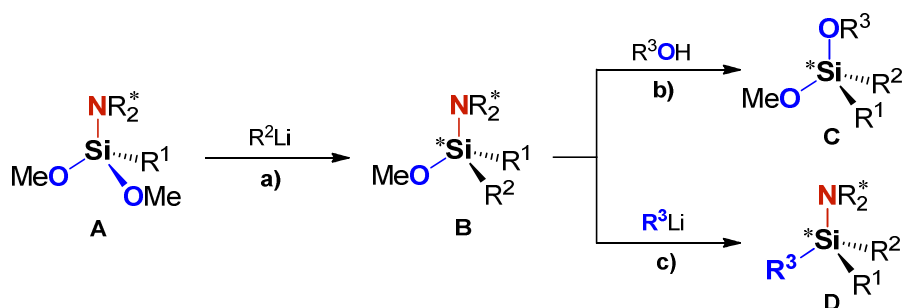


Schema 6.9 Mechanistisch untersuchte Substitutionsreaktion (oben). α -Lithiierte Spezies zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des Substitutionsproduktes (unten, links). Experimentell erfasster, unreaktiver Präsubstitutionskomplex (unten, rechts).

Insgesamt ist es mit dieser Arbeit gelungen, die Forschungen auf dem Gebiet der silicium-zentrierten Chiralität um eine neuartige stereoselektive Synthesestrategie zu bereichern, wobei die so erschlossenen chiralen Siliciumbausteine auf eine reichhaltige Folgechemie hoffen lassen und sie gerade wegen ihrer einzigartigen funktionellen und asymmetrischen Beschaffenheit kreative Impulse in vielen angrenzenden Bereichen wie der Entwicklung neuer chiraler Liganden für die Katalyse oder der Polymer- und Oberflächenchemie geben können.

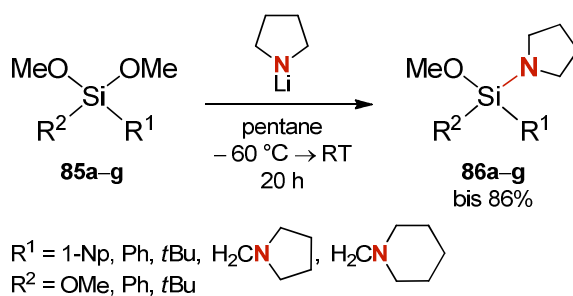
6 Summary

The work in hand deals with the discovery of a **novel asymmetric synthetic strategy towards N,O-functionalized organosilanes possessing a stereogenic silicon center** (Scheme 6.1, path **a**) as well as with their reactivity and stereochemical behavior in further transformations (Scheme 6.1, paths **b** and **c**). Furthermore, promising applications of this diverse class of compounds have been demonstrated, finalizing with a detailed theoretical investigation into the mechanism of stereocontrol in the course of this highly diastereoselective substitution reaction (Scheme 6.1, path **a**) by means of density functional (DFT) calculations.



Scheme 6.1 General strategy for providing functionalized, silicon-stereogenic organosilanes.

At the beginning of the work, a one-step methoxy/amine exchange starting with methoxysilanes and a secondary lithium amide was found as the key reaction for providing chiral amino-methoxysilane precursors for the following development of a novel stereoselective route. This fundamental reaction on methoxysilanes whose preparative potential had long been unrecognized led to a whole series of **new silane building blocks with aromatic and aliphatic substituents**, including **first representatives of α -aminosilanes** which bear both Si–OMe and Si–NR₂ functions at the same time (Scheme 6.2).^[58]

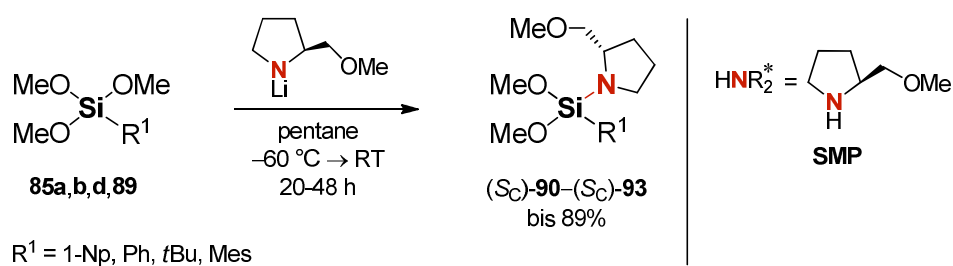


Scheme 6.2 One-step methoxy/amine exchange by lithium pyrrolidide.

Quantum chemical calculations on the B3LYP/6-31+G(d) level of theory were performed to gain deeper insight into this preparative interesting one-step conversion from a thermodynamic point of view in order to identify the critical factors of the exceptionally high driving force for break-

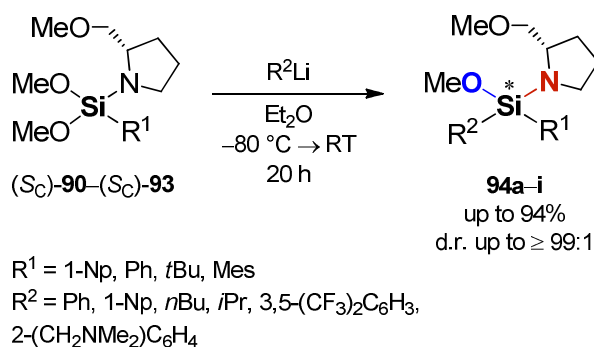
ing an Si–O in favor of an Si–N bond. Thereby, on the basis of calculated reaction enthalpies regarding “naked” anions and lithiated monomeric and aggregated species as well, it was shown that in addition to the **better stabilization of the negative charge within the methoxide anion, metal-supported aggregation effects** may also essentially contribute to the observed equilibrium position that mostly lies on the product side.^[58]

Studies on the reactivity of the new aminomethoxysilanes with organolithium compounds and hydroxy-functionalized reagents unveil important insights concerning the chemoselectivity in subsequent transformations. **Former reagents** selectively led to a **substitution of a methoxy group**, whereas **latter reagents** converted exclusively the **silylamino into a siloxy function**. The chemical persistence of the silicon-nitrogen bond towards nucleophilic attacks and its convenient cleavage by hydroxy groups provided the basis for a conceptionally new method of constructing heteroatom-functionalized and asymmetrically substituted silicon centers. For this purpose, the appropriate chiral starting compounds (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** have initially been prepared by a simple methoxy/SMP exchange (Scheme 6.3). Next, it was disclosed if the intramolecular chiral auxiliary can effect a stereocontrolled substitution of a methoxy group in the course of the attack of an organolithium reagent.^[77]



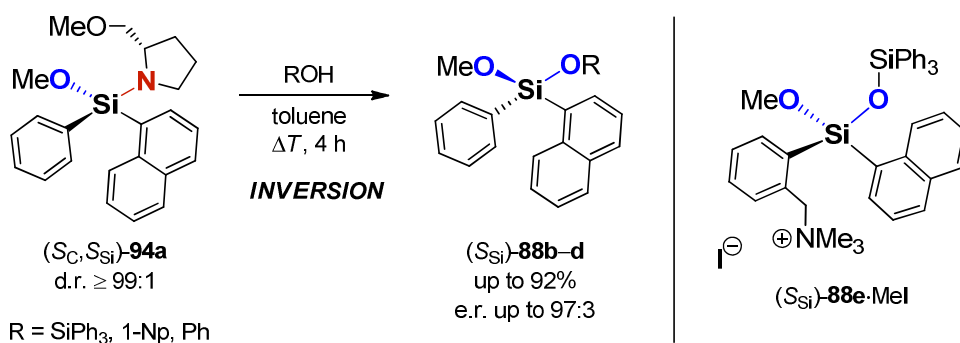
Scheme 6.3 Preparation of the chiral, SMP-substituted precursors.

Conversion of the chiral aminodimethoxysilanes (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93** with alkyl- and aryllithium reagents proceeded in a **highly stereocontrolled manner with diastereoselectivities of 88:12 up to $\geq 99:1$** , paving the way to an effective and unprecedented **substrate-controlled route towards N,O-functionalized silanes with silicon-centered chirality** (Scheme 6.4). Remarkable observations such as stereoconvergence and high configurational stability of the silicon-chiral compounds supported the assumption of a complex multistage substitution process. Via a **reagent-controlled synthesis** of an aminomethoxysilane [(*S_C*,*S_{Si}*)-**94a**], it could be clearly shown that this kind of stereocontrol **cannot be attributed to a thermodynamic epimerization process**. Instead, the predefinition of the configurational integrity at the stereogenic silicon center for the reactions shown in Scheme 6.4 is rather be explained by **kinetic reasons**.^[77]



Scheme 6.4 Highly diastereoselective substitution for the construction of asymmetrically substituted silicon centers.

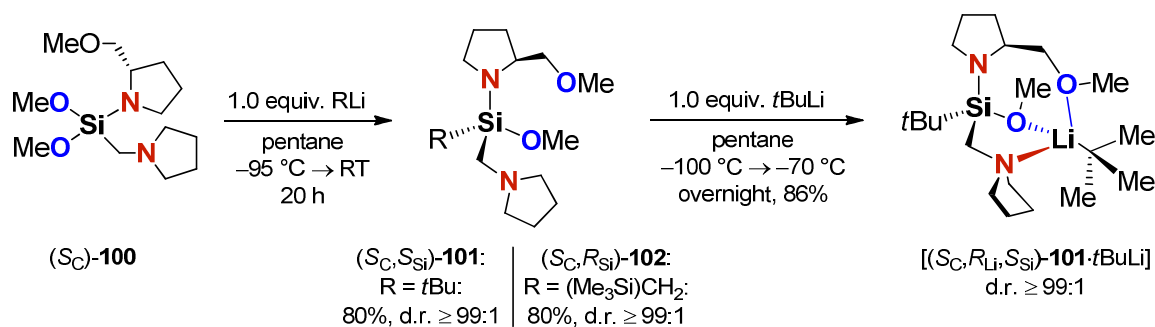
The knowledge on the chemoselectivity in conversions of aminomethoxysilanes with hydroxy functions, which have been obtained from the preliminary studies could also successfully be transferred onto the silicon-stereogenic systems (Scheme 6.5). In addition, these substitutions proceeded **stereospecific** with **inversion of configuration** at the silicon-chiral center as confirmed by X-ray crystallographic analysis of the N-methylated derivative $(S_{\text{Si}})\text{-88}\cdot\text{MeI}\cdot\text{THF}$ (Scheme 6.5).^[77]



Scheme 6.5 Stereospecific NR_2/OR exchange, providing highly enantiomerically enriched methoxysiloxanes (left). Elucidation of the stereochemical course of the substitution by the help of the ammonium iodide $(S_{\text{Si}})\text{-88}\cdot\text{MeI}$ (right).

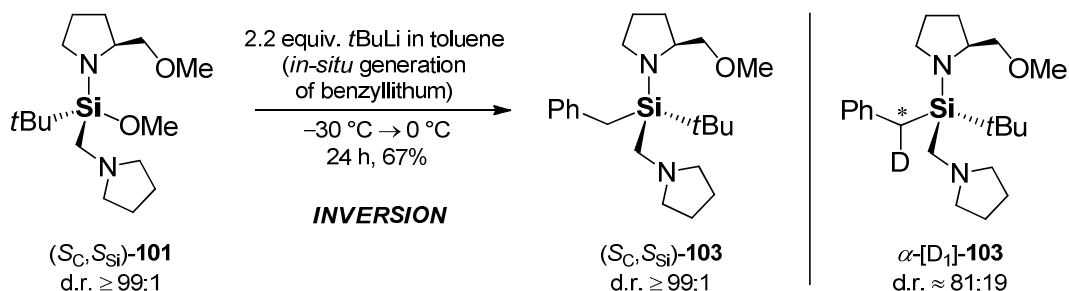
After introducing an additional α -amino function, Si–N bond formation and nucleophilic substitution, both the **highly functionalized silicon-stereogenic silanes** $(S_C, S_{\text{Si}})\text{-101}$ and $(S_C, R_{\text{Si}})\text{-102}$ have directly been obtained in **diastereomerically pure form** without the need for any additional step of optical enrichment. Thus, a novel type of chiral, chelating N,O-ligands on the basis of silicon have been designed (Scheme 6.6). The absolute configuration at the silicon stereocenter was in both cases unambiguously determined by single-crystal X-ray diffractive analysis of the respective ammonium iodides. Owing to the higher atomic radius of silicon, compared with its lighter homologue, the chiral information can thus be further extended into the molecular periphery giving rise to an innovative structural motif with silicon-centered asymmetry and with the chance for featuring novel interesting coordination properties. This was impressively demonstrated by isolating the **monomeric *t*BuLi adduct** $[(S_C, R_{\text{Li}}, S_{\text{Si}})\text{-101}\cdot t\text{BuLi}]$

with a **tetracoordinate and asymmetrically substituted lithium center for the first time** (Scheme 6.6). The complex was characterized by X-ray crystallography. The coordination of the silicon-bound oxygen atom to the lithium center moreover provided **first experimental evidence that Si–OR structural units can indeed be involved in precomplex formation of substitution reactions on alkoxy silanes**.^[83]



Scheme 6.6 Synthesis of stereochemically pure N,O-silanes and the first monomeric tetracoordinate $t\text{BuLi}$ adduct featuring lithium-centered chirality.

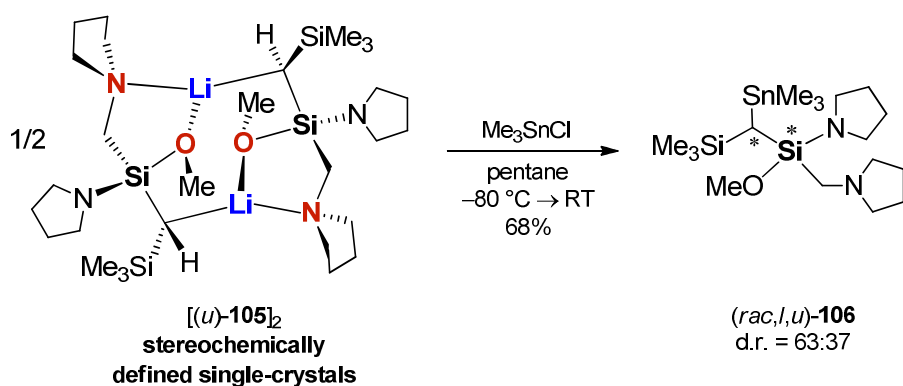
Studies exploring the reactivity of the $[\text{methoxysilan} \cdot t\text{BuLi}]$ complex led in toluene to an **unexpected synthesis of the silicon-chiral benzyl-*tert*-butylsilane (S_C, S_{Si}) -103** after a consecutive reaction sequence, involving deprotonation of toluene and subsequent *in-situ* attack of benzyllithium at (S_C, S_{Si}) -**101** with **complete preservation of the stereochemical integrity** at silicon and **inversion of configuration** (Scheme 6.7). Single-crystal X-ray structural analysis of the borane adduct gave the absolute configuration of (S_C, S_{Si}) -**103**. Furthermore, a deuterium labelling experiment verified that the preliminary formed substitution product (S_C, S_{Si}) -**103** is again deprotonated at the benzylic position whose acidity is now considerably enhanced due to the additional presence of the adjacent silicon atom.^[83]



Scheme 6.7 Stereospecificity and stereochemical course of the methoxy substitution with *in-situ*-generated benzyllithium (left). Evidence of an intermediate α -lithiation by the action of a second equivalent of an alkyl lithium (right).

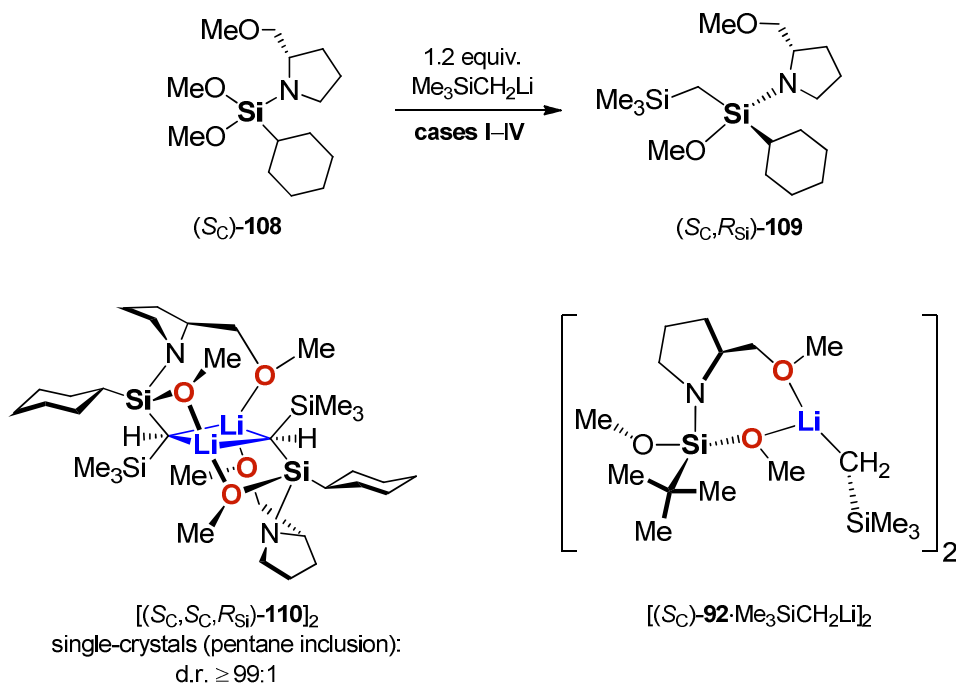
In another project it could be shown that an asymmetrically substituted silicon center in an aminomethyl-functionalized aminomethoxysilane is solely able to cause an **intramolecular chirality transfer from silicon onto an adjacent carbon atom**. The stereochemically homo-

geneous, lithiated intermediate $[(u)\text{-105}]_2$ exhibited a **hitherto completely unknown structural motif in the chemistry of dimeric lithium species** and could be converted to the α -stannylated trapping product (*rac,l,u*)-**106** with a diastereomeric excess of 26% (Scheme 6.8).



Scheme 6.8 Stereochemically defined, α -lithiated species and stereoselective trapping reaction with Me_3SnCl .

In the last part of this doctoral thesis the mechanism of the newly developed substrate-controlled, diastereoselective substitution reaction has been investigated in detail. By **bringing experimental data and results from DFT calculations together, a plausible model of stereocontrol** could finally be drawn. The stereochemical course of the intensively studied reaction of (*S_C*)-**108** with (trimethylsilyl)methyl lithium could be elucidated by single-crystal X-ray diffractive analysis of the α -lithiated, optically pure dimer $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$. The reaction proceeded



Scheme 6.9 Mechanistically investigated substitution reaction (top). α -Lithiated species for the determination of the absolute configuration of the substitution product (bottom, left). Experimentally gathered, unreactive presubstitution complex (bottom, right).

with moderate stereoselectivity (d.r. = 74:26) at low temperatures ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) in pentane, however with a decrease in stereocontrol (d.r. = 45:55) when carrying out the reaction at higher temperatures ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Scheme 6.9). At $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, **isolation of an inert, dimeric complex consisting of (*S_C*)-92 and $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$** succeeded, which can be regarded as a precoordination model for a subsequent nucleophilic attack at a methoxysilane. $[(S_C)\text{-92}\cdot\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$ could be fully characterized by X-ray crystallography and NMR spectroscopy as well (Scheme 6.9).

After detailed quantum chemical calculations of possible transition states for a nucleophilic attack, of pentacoordinate intermediates and of configurational mutations in trigonal-bipyramidal species had been performed on the M052X/6-31+G(d) level of theory, the **nucleophilic attack at silicon** was identified as the **rate determining step**, whereas a **permutation process** was suggested for the stereochemically determining step. In the latter case, between **two competing Berry pseudorotations** ($\Delta\Delta E^{\ddagger} = 10\text{ kJ mol}^{-1}$) must be differentiated with only one stereo-mutation leading to the observed main configuration, that is R_{Si} .

In conclusion, this thesis enriches the research on silicon-centered chirality by a novel stereoselective synthetic strategy leading to chiral silicon building blocks with unique functional and asymmetric properties which are able to pave the way for diverse applications. This class of silicon-based compounds may also give creative impetus in related research areas such as in developing new chiral ligands for catalysis or in polymer and surface chemistry.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeits- und Messtechnik

7.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden in Standardglasapparaturen durchgeführt. Alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Anwendung der Standardschlenkrohrtechnik in einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Diethylether, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Alle käuflich erworbenen Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das verwendete Wasser war entionisiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf isolierte, reine Produkte. Sofern nicht anders angegeben, wurde keine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen vorgenommen. (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) ($\geq 99\%$ ee) wurde nach einem etablierten Verfahren nach *Enders et al.* synthetisiert.^[98] (Chlormethyl)trimethoxysilan (**99**) wurde dankenswerterweise von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt.

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde an mit Silicagel beschichteten 60 F254 Platten der Firma Merck durchgeführt. Die Visualisierung der Substanztrennung erfolgte mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm). Als Laufmittel der mobilen Phase wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse aus Pentan, Diethylether und Triethylamin verwendet. Die Retentionsfaktoren (R_f -Werte) wurden bei der Aufreinigung der jeweiligen Verbindung angegeben.

Präparative Säulenchromatographie wurde an Silicagel 60 (0.04–0.07 mm) der Firma Merck durchgeführt.

Kugelrohrdestillationen: Kugelrohrverdampfer Typ B-580 und GKR-51 mit Glasrohröfen der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

7.1.2 Messtechnik

NMR-Spektroskopie: Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel [D_6]-Benzol, [D_1]-Chloroform und [D_8]-Toluol sowie Benzol (2H -NMR) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Im Falle von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel ([D_6]-Benzol und [D_8]-Toluol) vor ihrer Verwendung über Natrium getrocknet. Soweit nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren an Raumtemperatur (ca. 22 °C) aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala in der Einheit

[ppm]. Die Auswertung der NMR-Spektren wurde durch DEPT-135-Experimente und zweidimensionale Experimente [^1H , ^1H -COSY, ^{13}C , ^1H -COSY (HSQC, HMBC), ^{29}Si , ^1H -COSY (HMBC), ^1H , ^1H -TOCSY] unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{\text{XY}}$: Kopplung J des Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen wurden nachfolgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, brs = breites Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts, t = Triplett, tt = Triplett von Triplets, q = Quartett, sept. = Septett, m = Multiplett. Für die Bezeichnung von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in aromatischen Ringsystemen wurden folgende Abkürzungen verwendet: CH_{ortho} , CH_{meta} , CH_{para} , C_{ipso} beziehungsweise C_{ar} und CH_{ar} . In manchen Fällen wurde die Bezeichnung von NMR-aktiven Kernen in aromatischen Ringen noch weiter spezifiziert: In diesem Fall wurden die Kohlenstoffatome eines Moleküls mit fortlaufenden, kleinen arabischen Buchstaben gekennzeichnet. Die aromatischen Wasserstoffatome erhielten dabei die gleiche Kennzeichnung wie ihre zugehörigen Kohlenstoffatome.

^1H -NMR-Spektren: Spektrometer Avance DPX-300 (300.1 MHz), Avance DRX-400 (400.1 MHz) und Avance DRX-500 (500.1 MHz) der Firma Bruker sowie Mercury-200 (200.1 MHz), Inova-500 (499.8 MHz) und Inova-600 (599.8 MHz) der Firma Agilent Technologies; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 (interner Standard $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta = 7.16$), CDCl_3 (interner Standard CHCl_3 : $\delta = 7.27$), $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (interner Standard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$: $\delta = 2.09, 6.98, 7.00, 7.09$).

^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer Avance DPX-300 (75.5 MHz), Avance DRX-400 (100.6 MHz) und Avance DRX-500 (125.8 MHz) der Firma Bruker sowie Inova-500 (125.7 MHz) und Inova-600 (150.8 MHz) der Firma Agilent Technologies; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 (interner Standard C_6D_6 : $\delta = 128.4$), CDCl_3 (interner Standard CDCl_3 : $\delta = 77.0$), $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (interner Standard $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$: $\delta = 20.4, 125.5, 128.3, 129.2, 137.9$). Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen.

^{29}Si -NMR-Spektren: Spektrometer Avance DPX-300 (75.5 MHz) der Firma Bruker. Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 , CDCl_3 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ [externer Standard Tetramethylsilan (SiMe_4): $\delta = 0.0$]. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) und mithilfe der INEPT-Pulssequenz aufgenommen.

^{11}B -NMR-Spektren: Spektrometer Avance DPX-300 (96.3 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 [externer Standard Bortrifluorid Diethyletherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): $\delta = 0.0$]. Alle ^{11}B -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektren: Spektrometer Mercury-200 (188.3 MHz) der Firma Agilent Technologies und Avance DPX-300 (282.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 [externer Standard Trichlorfluormethan (CFCl_3): $\delta = 0.0$].

^2H -NMR-Spektren: Spektrometer Inova-600 (92.1 MHz) der Firma Agilent Technologies; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6H_6 (interner Standard $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$: $\delta = 7.16$).

⁷Li-NMR-Spektren: Spektrometer Avance DPX-300 (116.6 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, C₆D₅CD₃ [externer Standard Lithiumchlorid in D₂O: $\delta = 0.0$].

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren: Spektrometer Avance DPX-300 (111.9 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ [externer Standard Tetramethylstannan (SnMe₄): $\delta = 0.0$]. Alle ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H)} aufgenommen.

Elementaranalysen (CHN-Analysen): Gerät Leco CHNS-932/O VTF-900 der Firma Leco Instruments. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/EI-MS-Kopplung): Gaschromatographie (GC): 7890B GC System der Firma Agilent Technologies (HP-5MS Kapillarsäule der Firma Agilent Technologies: Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μ m); Trägergas: Helium. Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie (EI-MS): 5977A Mass Selective Detector der Firma Agilent Technologies. Den *m/z*-Werten der Molekülionen und der ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁹F, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ¹²⁰Sn).

Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie [ESI(+)]MS: Gerät TSQ der Firma Thermo Scientific. Kapillartemperatur: 230 °C beziehungsweise 240 °C. Spannung: 4.5 kV. Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹¹B, ¹²⁷I, ³⁹K, ¹⁴N, ²³Na, ¹⁶O, ²⁸Si).

Spezifischer optischer Drehwert: Polarimeter P8000-T der Firma Krüss Optronic. Küvettenlänge: *d* = 1 dm. Messtemperatur: 20 °C beziehungsweise 25 °C. Probenkonzentration (*c*) in [g/100 ml]. Wellenlänge λ = 589 nm (Natrium-D-Linie). Das verwendete Lösungsmittel wurde bei der jeweiligen Messung angegeben.

Analytische Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Gerät HPLC 1200 der Firma Agilent Technologies. Chirale auf immobilisierten Polysacchariden basierende stationäre Phase (Chiralpak OD-H beziehungsweise Chiralpak IC) der Firma Daicel Chemical Industries. Als Laufmittel der mobilen Phase wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse aus *n*-Heptan und 2-Propanol verwendet. Die Flussrate in der Einheit [ml·min⁻¹] sowie die Messtemperatur wurden bei der jeweiligen Messung angegeben. Die Retentionszeiten (*t_R*) der Enantiomere in der Einheit [min] wurden bei den jeweiligen analytischen Daten angegeben.

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Gerät Melting Point M-560 der Firma Büchi. Die Schmelzpunktmessungen wurden in Glaskapillaren durchgeführt.

Einkristallröntgenstrukturanalysen: Die Messungen wurden an einem Flächenzähler-Diffraktometer des Typs Oxford Diffraction Xcalibur S der Firma Oxford Diffraction durchgeführt. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Prof. Dr. Carsten Strohmann und von dem Autor dieser Arbeit selbst durchgeführt.

Die Einkristalle wurden in einem inerten Öl (Perfluoropolyalkylether der Firma ABCR) unter einem Polarisationsmikroskop selektiert, auf einem Glasfaden montiert und anschließend im Stickstoffkaltgasstrom ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) des Diffraktometers gemessen. Die Kristalle der Verbindungen $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot t\text{BuLi}]$, $[(u)\text{-}\mathbf{105}]_2$, $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{110}]_2\cdot C_5H_{12}$ und $[(S_C)\text{-}\mathbf{92}\cdot Me_3SiCH_2Li]_2$ wurden jeweils in einem Stickstoffkaltgasstrom bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung der X-TEMP 2-Apparatur selektiert.^[99] Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97).^[100] Die Strukturverfeinerung wurde gegen F^2 mit der full-matrix least-squares Methode (SHELXL-97) durchgeführt.^[101,102] Eine multi-scan Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes erfolgte unter Verwendung des implementierten Programms CrysAlis RED. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. An Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert [$U_{iso}(H) = -1.2\ U_{eq}(C)$ für CH_2 -Gruppen, aliphatische und aromatische CH -Gruppen und $U_{iso}(H) = -1.5\ U_{eq}(C)$ für CH_3 -Gruppen]. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter). Die vollständigen Strukturinformationen der einzelnen Verbindungen finden sich in den Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen (Kap. 7.4). Die Verbindungen **88a** (CCDC 874664),^[58] (*rac*)-**88b** (CCDC 957860),^[77] $(S_{Si})\text{-}\mathbf{94a}$ (CCDC 957861),^[77] $(S, S_{Si})\text{-}\mathbf{94c}\cdot BH_3$ (CCDC 957862),^[77] $(S_{Si})\text{-}\mathbf{88e}\cdot MeI\cdot THF$ (CCDC 957863),^[77] $(S_C, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot MeI$ (CCDC 995889),^[83] $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-}\mathbf{101}\cdot t\text{BuLi}]$ (CCDC 995888)^[83] und $(S_C, S_{Si})\text{-}\mathbf{103}\cdot BH_3$ (CCDC 995890)^[83] sind bereits Teil von Veröffentlichungen. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

7.2 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 (Revision E.01) auf den theoretischen Niveaus B3LYP und M052X unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d) angefertigt.^[69] Die Eingabedateien (GJF-Dateien) wurden mit dem Programm GaussView 5.0 erstellt. Die Suche der Übergangszustände der Berry-Pseudorotationen erfolgte mithilfe von Potentialflächen-Scans entlang der Berry-Koordinate auf Hartree-Fock(HF)-Niveau mit dem Basissatz 3-21G und anschließender Optimierung auf dem theoretischen Niveau M052X/6-31+G(d). Die dargestellten Grundzustands- und Übergangszustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine Schwingungsfrequenzrechnung lieferte für Übergangszustände in der harmonischen Näherung genau eine imaginäre Frequenz. Die relativen Energien wurden, mit Ausnahme von $[(S_C)\text{-}\mathbf{92}\cdot Me_3SiCH_2Li]_2$ und *anti*- $[(S_C)\text{-}\mathbf{92}\cdot Me_3SiCH_2Li]_2$,

auf der Grundlage der auf demselben theoretischen Niveau erhaltenen nullpunktskorrigierten Energien (ZPE) angegeben. Die absoluten Energien der optimierten Strukturen finden sich in den Tabellen 7.1 und 7.2. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm Molekel V. 4.3^[94]. Die vollständigen Strukturinformationen finden sich in den Details zu den quantenchemischen Rechnungen (Kap. 9, Anhang auf CD).

Tabelle 7.1 Absolute Energien der optimierten Strukturen.

Optimierte Struktur	Methode/Basis	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
85b	B3LYP/6-31+G(d)	-866.690777008	-866.470815
86b	B3LYP/6-31+G(d)	-963.537486417	-963.240484
A1	B3LYP/6-31+G(d)	-1060.37833306	-1060.003877
A2	B3LYP/6-31+G(d)	-1157.21840383	-1156.766960
Pent	B3LYP/6-31+G(d)	-1078.70501210	-1078.368100
HN(C ₄ H ₈)	B3LYP/6-31+G(d)	-212.591036602	-212.461053
LiN(C ₄ H ₈)	B3LYP/6-31+G(d)	-219.513268875	-219.395456
[LiN(C ₄ H ₈) ₄]	B3LYP/6-31+G(d)	-878.279139424	-877.799068
N(C ₄ H ₈) ⁻	B3LYP/6-31+G(d)	-211.956428025	-211.844233
MeOH	B3LYP/6-31+G(d)	-115.725192403	-115.673893
MeOLi	B3LYP/6-31+G(d)	-122.685636427	-122.644423
[MeOLi] ₄	B3LYP/6-31+G(d)	-491.011905403	-490.838481
MeO ⁻	B3LYP/6-31+G(d)	-115.111530981	-115.076401
[(S _C)- 92 ·Me ₃ SiCH ₂ Li] ₂	M052X/6-31+G(d)	-2999.09684632	X
<i>anti</i> -[(S _C)- 92 ·Me ₃ SiCH ₂ Li] ₂	M052X/6-31+G(d)	-2999.08738101	X
<i>syn</i> - Cy-E	M052X/6-31+G(d)	-1576.94395572	-1576.366347
<i>anti</i> - Cy-E	M052X/6-31+G(d)	-1576.94859607	-1576.371355
(<i>syn</i> - Cy-E) ₂	HF/3-21G	-3121.96463862	-3120.746788
(<i>anti</i> - Cy-E) ₂	HF/3-21G	-3121.95910776	-3120.738420
<i>syn</i> - <i>t</i> Bu-E	M052X/6-31+G(d)	-1499.52579771	-1498.988022
<i>anti</i> - <i>t</i> Bu-E	M052X/6-31+G(d)	-1499.52470459	-1498.986664
I1	M052X/6-31+G(d)	-1576.93655457	-1576.358073
I2	M052X/6-31+G(d)	-1576.93998433	-1576.359869
I3	M052X/6-31+G(d)	-1576.95361009	-1576.374607
I4	M052X/6-31+G(d)	-1576.93560631	-1576.355679
P1	M052X/6-31+G(d)	-1576.95420503	-1576.376157
P2	M052X/6-31+G(d)	-1576.95503933	-1576.376969
[TS1] [‡]	M052X/6-31+G(d)	-1576.92749662	-1576.349042
[TS2] [‡]	M052X/6-31+G(d)	-1576.91586601	-1576.338494
dim -[TS1] [‡]	HF/3-21G	-3121.93398011	-3120.712780
dim -[TS2] [‡]	HF/3-21G	-3121.90573829	-3120.683656
[TS3] [‡]	M052X/6-31+G(d)	-1576.95282000	-1576.373931

[TS4] [‡]	M052X/6-31+G(d)	–1499.49848450	–1498.958690
[TS5] [‡]	M052X/6-31+G(d)	–1499.48426530	–1498.944927
[TS6] [‡]	M052X/6-31+G(d)	–1576.93321251	–1576.354735
[BPR1] [‡]	M052X/6-31+G(d)	–1576.92911095	–1576.350241
[BPR2] [‡]	M052X/6-31+G(d)	–1576.93999636	–1576.359845
[BPR3] [‡]	M052X/6-31+G(d)	–1576.92578132	–1576.346679

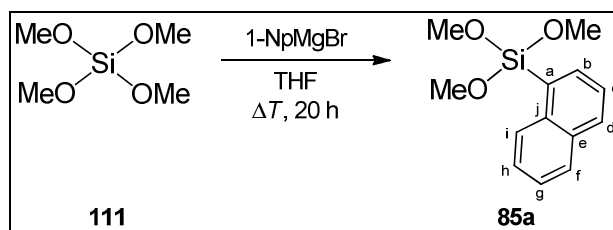
Tabelle 7.2 Absolute Energien der optimierten Strukturen (PCM-Rechnungen; Lösungsmittel: THF).

Optimierte Struktur	Methode/Basis	SCF [Hartree]	ZPR [Hartree]
85b	B3LYP/6-31+G(d)	– 866.697673915	– 866.477916
86b	B3LYP/6-31+G(d)	– 963.542517628	– 963.246144
Pent	B3LYP/6-31+G(d)	– 1078.76315612	– 1078.425113
N(C ₄ H ₈) [–]	B3LYP/6-31+G(d)	– 212.043522780	– 211.930087
MeO [–]	B3LYP/6-31+G(d)	– 115.218410809	– 115.181514

7.3 Chemische Synthesen

7.3.1 Synthese der Edukte

(Trimethoxy)(1-naphthyl)silan (**85a**)

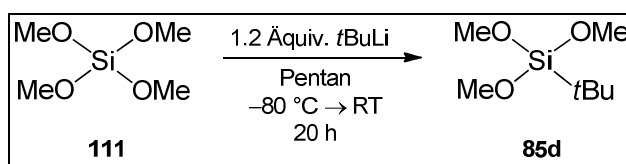


1-Naphthylmagnesiumbromid wurde nach einer Standard-Grignard-Prozedur mit Magnesiumspänen (0.9 Äquiv., 1.93 g, 79.2 mmol) und 1-Naphthylbromid (1.0 Äquiv., 18.2 g, 88.0 mmol) in THF (100 ml) hergestellt. Nach weiterem Erhitzen unter Rückfluss für 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung bei 0 °C unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (**111**) (1.2 Äquiv., 16.1 g, 106 mmol) in THF (250 ml) gegeben und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (300 ml) aufgenommen und ein zweites Mal filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 80 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). **85a** (13.3 g, 53.6 mmol, 68%) wurde als farbloses Öl, das an Raum-

temperatur kristallisierte, erhalten. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **85a** finden sich in Kapitel 7.4.1.

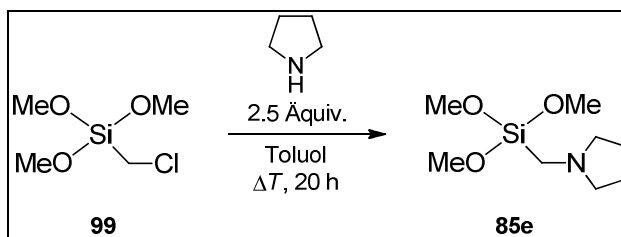
^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.49$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 7.25-7.29 (ddd, $^3J_{\text{fg}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{gi}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_g), 7.29-7.32 (m, 1H; CH_c), 7.38-7.41 (ddd, $^3J_{\text{hi}} = 8.41$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{fh}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_h), 7.64 (d, $^3J_{\text{fg}} = 8.03$ Hz, 1H; CH_f), 7.70 (d, $^3J_{\text{cd}} = 8.41$ Hz, 1H; CH_d), 8.15-8.17 (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_b), 8.65 (d, $^3J_{\text{hi}} = 8.41$ Hz, 1H; CH_i). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 50.9$ (3C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 125.7 (1C) (CH_h), 126.4 (1C) (CH_g), 127.2 (1C) (CH_c), 129.3 (1C) (C_a), 129.4 (1C) (CH_d), 129.4 (1C) (CH_f), 132.0 (1C) (CH_i), 134.3 (1C) (C_e), 136.9 (1C) (CH_b), 138.1 (1C) (C_j). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -52.7$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ berechnet: C 62.87%, H 6.49%; gefunden: C 62.5%, H 6.3%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min $^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 6.05$ min): m/z (%) = 248 (100) [M^+], 217 (25) [$(M - \text{OMe})^+$], 187 (8) [$\{\text{NpSi}(\text{OMe})\text{H}\}^+$], 121 (32) [$(M - \text{Np})^+$].

tert-Butyltrimethoxysilan (**85d**)



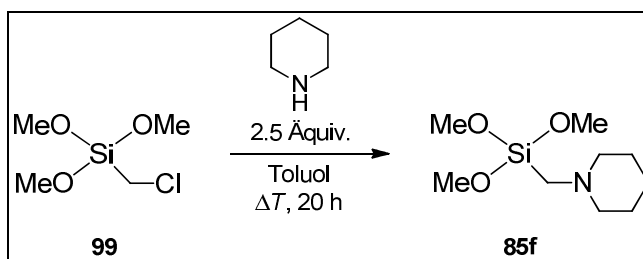
tert-Butyllithium (1.2 Äquiv., 36.8 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 70.0 mmol) wurde bei -80°C unter Rühren zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (**111**) (1.0 Äquiv., 8.87 g, 58.3 mmol) in Pentan (250 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 60 °C; Druck: 25 mbar). **85d** (7.83 g, 43.9 mmol, 75%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.47 (s, 9H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.5$ (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.4 (3C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -45.6$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$ berechnet: C 47.15%, H 10.18%; gefunden: C 47.0%, H 10.2%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min $^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 2.75$ min): m/z (%) = 178 (11) [M^+], 147 (2) [$(M - \text{OMe})^+$], 121 (100) [$(M - t\text{-Bu})^+$], 91 (90) [$\{\text{HSi}(\text{OMe})_2\}^+$].

Trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan (85e)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Tacke et al.*^[84] wurde eine Lösung von (Chlormethyl)trimethoxysilan (**99**) (1.0 Äquiv., 21.4 g, 125 mmol) und Pyrrolidin (2.5 Äquiv., 22.3 g, 313 mmol) in Toluol (200 ml) für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Pentan (200 ml) aufgenommen. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 50 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). **85e** (20.7 g, 101 mmol, 81%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.58-1.62 (m, 4H; NCH₂CH₂), 2.14 (s, 2H; SiCH₂N), 2.44-2.49 (m, 4H; NCH₂CH₂), 3.49 [s, 9H; Si(OCH₃)₃]. **¹H**¹³**C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 24.8 (2C) (NCH₂CH₂), 40.4 (1C) (SiCH₂N), 50.8 (3C) [Si(OCH₃)₃], 58.5 (2C) (NCH₂CH₂). **¹H²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -48.5 (1Si) [Si(OCH₃)₃]. **CHN-Analyse**: C₈H₁₉NO₃Si berechnet: C 46.80%, H 9.33%, N 6.82%; gefunden: C 46.7%, H 9.4%, N 7.1%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 4.15 min): m/z (%) = 205 (30) [M^+], 204 (81) [($M - H$)⁺], 190 (7) [($M - Me$)⁺], 121 (20) [($M - H_2CNC_4H_8$)⁺], 91 (23) [{HSi(OMe)₂}⁺], 84 (100) [(H₂CNC₄H₈)⁺].**

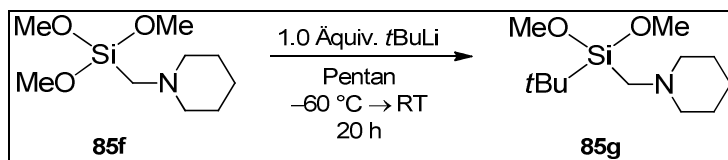
Trimethoxy(piperidinomethyl)silan (85f)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Tacke et al.*^[84] wurde eine Lösung von (Chlormethyl)trimethoxysilan (**99**) (1.0 Äquiv., 20.0 g, 117 mmol) und Piperidin (2.5 Äquiv., 24.9 g, 293 mmol) in Toluol (200 ml) für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Pentan (100 ml) aufgenommen. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle

flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 90 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). **85f** (15.4 g, 70.2 mmol, 60%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

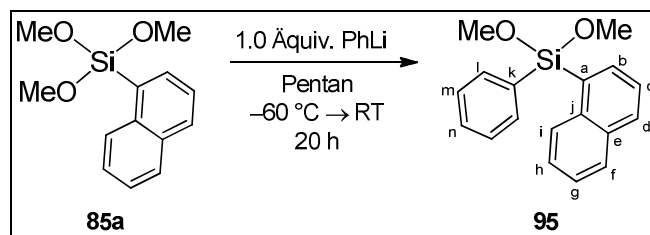
^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.20-1.30 (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.48-1.53 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.04 (s, 2H; SiCH_2N), 2.30-2.50 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.50 [s, 9H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 24.6 (1C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.2 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 45.2 (1C) (SiCH_2N), 50.8 (3C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 58.9 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -48.9 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ berechnet: C 49.28%, H 9.65%, N 6.39%; gefunden: C 49.2%, H 9.5%, N 6.7%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit $40\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, t_R = 4.46 min): m/z (%) = 219 (21) [M^+], 204 (9) [$(M - \text{Me})^+$], 121 (16) [$(M - \text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})^+$], 91 (19) [$\{\text{HSi}(\text{OMe})_2\}^+$].

tert-Butyldimethoxy(piperidinomethyl)silan (**85g**)



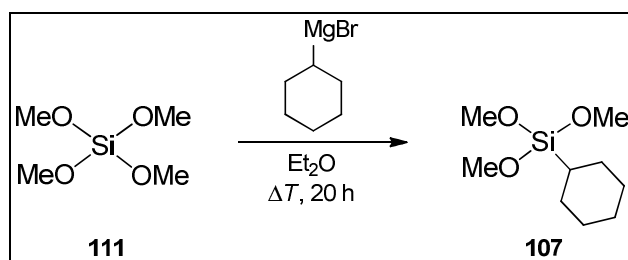
tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 4.08 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 7.75 mmol) wurde bei -60 °C unter Rühren zu einer Lösung von **85f** (1.0 Äquiv., 1.70 g, 7.75 mmol) in Pentan (30 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 75 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). **85g** (1.69 g, 6.89 mmol, 89%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.15 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.24-1.35 (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.47-1.53 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.00 (s, 2H; SiCH_2N), 2.22-2.55 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.47 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 20.0 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 24.7 (1C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.9 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.2 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 45.6 (1C) (SiCH_2N), 51.3 (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 59.1 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -12.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 58.72%, H 11.09%, N 5.71%; gefunden: C 58.9%, H 11.2%, N 5.6%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, t_R = 15.56 min): m/z (%) = 245 (3) [M^+], 230 (1) [$(M - \text{Me})^+$], 188 (7) [$(M - t\text{-Bu})^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})^+$].

Dimethoxy(1-naphthyl)phenylsilan (95)

Phenyllithium (1.0 Äquiv., 5.61 ml einer 1.8 M Lösung in Dibutylether, 10.1 mmol) wurde unter Rühren bei -60°C zu einer Lösung von **85a** (1.0 Äquiv., 2.50 g, 10.1 mmol) in Pentan (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 180°C ; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar). **95** (2.01 g, 6.83 mmol, 68%) wurde als leicht gelbes Öl erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.48$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 7.13-7.15 (m, 3H; CH_m , CH_n), 7.18-7.21 (ddd, $^3J_{fg} = 8.41$ Hz, $^3J_{gh} = 6.88$ Hz, $^4J_{gi} = 1.53$ Hz, 1H; CH_g), 7.21-7.24 (ddd, $^3J_{hi} = 8.41$ Hz, $^3J_{gh} = 6.88$ Hz, $^4J_{fh} = 1.53$ Hz, 1H; CH_h), 7.33-7.36 (dd, $^3J_{cd} = 8.03$ Hz, $^3J_{bc} = 6.88$ Hz, 1H; CH_c), 7.62-7.64 (m, 1H; CH_f), 7.72 (d, $^3J_{cd} = 8.03$ Hz, 1H; CH_d), 7.81-7.83 (m, 2H; CH_l), 8.28-8.30 (dd, $^3J_{bc} = 6.88$ Hz, $^4J_{bd} = 1.15$ Hz, 1H; CH_b), 8.54-8.56 (m, 1H; CH_j). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.0$ (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 125.8 (1C) (CH_c), 126.3 (1C) (CH_g), 127.1 (1C) (CH_h), 128.6 (2C) (CH_m), 129.2 (1C) (CH_i), 129.5 (1C) (CH_f), 130.9 (1C) (CH_n), 131.2 (1C) (C_a), 132.0 (1C) (CH_d), 134.2 (1C) (C_k), 134.3 (1C) (C_e), 135.5 (2C) (CH_l), 137.1 (1C) (CH_b), 138.2 (1C) (C_j). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -27.6$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **GC/EI-MS** [50 $^\circ\text{C}$ (5 min) – 280 $^\circ\text{C}$ (20 min) mit 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_R = 23.77$ min): 294 (100) [M^+], 217 (46) [$(M - \text{Ph})^+$], 187 (11) [$\{\text{HSi}(\text{Np})(\text{OMe})\}^+$], 137 (20) [$\{\text{HSiPhOMe}\}^+$], 91 (14) [$\{\text{HSi}(\text{OMe})_2\}^+$].

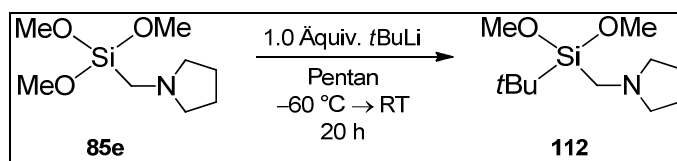
Cyclohexyltrimethoxysilan (107)

Cyclohexylmagnesiumbromid wurde nach einer Standard-Grignard-Prozedur mit Magnesiumspänen (1.1 Äquiv., 2.50 g, 103 mmol) und Cyclohexylbromid (1.0 Äquiv., 15.0 g, 92.0 mmol)

in Diethylether (100 ml) hergestellt. Nach weiterem Erhitzen unter Rückfluss für 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung bei 0 °C unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (**111**) (1.0 Äquiv., 14.0 g, 92.0 mmol) in Diethylether (100 ml) gegeben und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch fraktionierte Destillation (Sdp.: 100 °C/38 mbar) gereinigt. **107** (13.5 g, 66.1 mmol, 72%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.92 [tt, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.29 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.44 Hz, 1H; SiCH_(cyc)], 1.11-1.27 [m, 3H, CH_{2(cyc)}], 1.39-1.51 [m, 2H, CH_{2(cyc)}], 1.59-1.75 [m, 3H, CH_{2(cyc)}], 1.88-1.93 [m, 2H, CH_{2(cyc)}], 3.46 [s, 9H; Si(OCH₃)₃]. **¹H**¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.3 (1C) [SiCH_(cyc)], 27.6 (1C) [CH_{2(cyc)}], 27.6 (2C) [CH_{2(cyc)}], 28.4 (2C) [CH_{2(cyc)}], 50.9 (3C) [Si(OCH₃)₃]. **¹H**²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -45.8 (1Si) [Si(OCH₃)₃]. **GC/EL-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_{R} = 3.18 min): m/z (%) = 204 (4) [M^+], 173 (1) [(M – OMe)⁺], 121 (100) [(M – C₆H₁₁)⁺], 91 (53) [{HSi(OMe)₂}⁺].

tert-Butyldimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan (**112**)

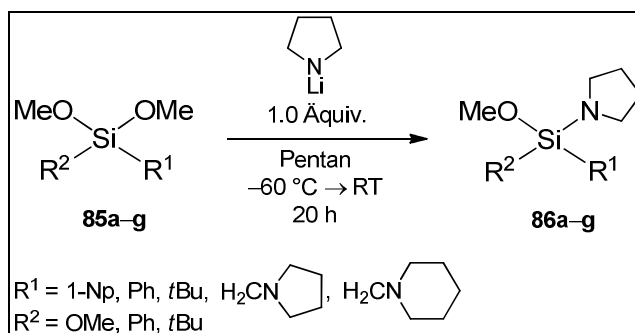


tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 10.3 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 19.5 mmol) wurde bei -60 °C unter Rühren zu einer Lösung von **85e** (1.0 Äquiv., 4.0 g, 19.5 mmol) in Pentan (100 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 60 °C; Druck: 4.8·10⁻¹ mbar). **112** (3.65 g, 15.8 mmol, 81%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.17 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.60-1.65 (m, 4H; SiCH₂NCH₂CH₂), 2.16 [s, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂], 2.47-2.50 (m, 4H; SiCH₂NCH₂CH₂), 3.49 [s, 6H; Si(OCH₃)₂], **¹H**¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 19.9 (1C) [C(CH₃)₃], 24.8 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 27.0 (3C) [C(CH₃)₃], 40.9 (1C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 51.4 (2C) [Si(OCH₃)₂], 58.6 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂). **¹H**²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -12.8 (1Si) [Si(OCH₃)₂]. **CHN-Analyse:** C₁₁H₂₅NO₂Si berechnet: C 57.09%, H 10.89%, N 6.05%; gefunden: C 57.1%, H 10.7%, N 6.1%. **GC/EL-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_{R} = 3.69 min): m/z (%) = 231 (4) [(M)⁺], 216 (2) [(M – Me)⁺], 174 (21) [(M – *t*Bu)⁺], 105 (11) [{HSi(OMe)₂(CH₂)₂}⁺], 84 (100) [(H₂CNC₄H₈)⁺].

7.3.2 Synthese der Aminomethoxysilane **86a–g**

Allgemeine Vorschrift

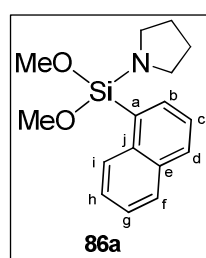


*n*Butyllithium (1.0 Äquiv.) wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von Pyrrolidin (1.0 Äquiv.) in Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ das entsprechende Methoxysilan (**85a–g**, 1.0 Äquiv.) zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Dimethoxy(1-naphthyl)(1-pyrrolidinyl)silan (**86a**)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (6.48 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 16.19 mmol), Pyrrolidin (1.15 g, 16.19 mmol), **85a** (4.02 g, 16.19 mmol), Pentan (100 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **86a** (3.57 g, 12.42 mmol, 77%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: $140\text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) als leicht gelbes Öl erhalten.

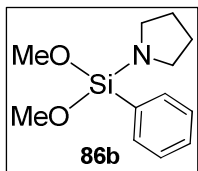


^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.47\text{--}1.51$ (m, 4H; NCH_2CH_2), $3.11\text{--}3.15$ (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.52 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], $7.27\text{--}7.46$ (m, 3H; CH_g , CH_h , CH_c), 7.68 (d, $^3J_{fg} = 8.05$ Hz, 1H; CH_f), 7.73 (d, $^3J_{cd} = 8.05$ Hz, 1H; CH_d), 8.26 (d, $^3J_{bc} = 6.59$ Hz, 1H; CH_b), 8.66 (d, $^3J_{hi} = 8.42$ Hz, 1H; CH_i). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.3$ (2C) (NCH_2CH_2), 47.0 (2C) (NCH_2CH_2), 50.6 (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 125.8 (1C) (CH_h), 126.2 (1C) (CH_g), 126.8 (1C) (CH_c), 129.3 (1C) (CH_d), 129.5 (1C) (CH_f), 131.5 (1C) (CH_i), 131.7 (1C) (CH_a), 134.3 (1C) (CH_e), 137.0 (1C) (CH_b), 138.4 (1C) (CH_j). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -42.8$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 66.86%, H 7.36%, N 4.87%; gefunden: C 67.0%, H 7.4%, N 4.8%. **GC/EI-MS** [$50\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $300\text{ }^\circ\text{C}$ (5 min) mit $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_R = 6.77$ min): m/z (%) = 287 (75) [M^+], 286 (100) [$(M - \text{H})^+$], 217 (68) [$(M - \text{NC}_4\text{H}_8)^+$], 187 (15) [$\{\text{NpSi}(\text{OMe})\text{H}\}^+$].

Dimethoxyphenyl(1-pyrrolidiny)silan (86b)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (4.04 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 10.1 mmol), Pyrrolidin (718 mg, 10.1 mmol), **85b** (2.0 g, 10.1 mmol), Pentan (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **86b** (1.92 g, 8.09 mmol, 80%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 75 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

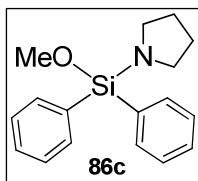


^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.49-1.57 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.08-3.13 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.49 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 7.23-7.28 (m, 3H; CH_{meta} , CH_{para}), 7.79-7.85 (m, 2H; CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.3 (2C) (NCH_2CH_2), 47.1 (2C) (NCH_2CH_2), 50.6 (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 128.5 (2C) (CH_{meta}), 130.6 (1C) (CH_{para}), 133.7 (1C) (C_{ipso}), 135.7 (2C) (CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -43.8 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, (70 eV, t_{R} = 5.34 min): m/z (%) = 237 (41) [M^+], 236 (100) [$(M - \text{H})^+$], 167 (73) [$(M - \text{NC}_4\text{H}_8)^+$], 137 (24) [$(\text{HSiPhOMe})^+$], 91 (21) [$(\text{HSi}(\text{OMe})_2)^+$], 77 (3) [Ph^+], 70 (5) [$(\text{NC}_4\text{H}_8)^+$].

Methoxydiphenyl(1-pyrrolidiny)silan (86c)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (4.91 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 12.28 mmol), Pyrrolidin (873 mg, 12.28 mmol), **85c** (3.0 g, 12.28 mmol), Pentan (25 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **86c** (2.98 g, 10.51 mmol, 86%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 135 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) als farbloses Öl erhalten.

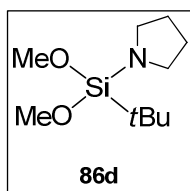


^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.49-1.56 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.05-3.10 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.57 (s, 3H; SiOCH_3), 7.21-7.26 (m, 6H; CH_{meta} , CH_{para}), 7.78-7.83 (m, 4H; CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.4 (2C) (NCH_2CH_2), 48.1 (2C) (NCH_2CH_2), 51.1 (1C) (SiOCH_3), 128.5 (4C) (CH_{meta}), 130.4 (2C) (CH_{para}), 135.7 (2C) (C_{ipso}), 135.9 (4C) (CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -25.2 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse**: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ berechnet: C 72.04%, H 7.47%, N 4.94%; gefunden: C 72.0%, H 7.7%, N 4.3%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 290 °C (10 min) mit $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, (70 eV, t_{R} = 10.97 min): m/z (%) = 283 (100) [M^+], 213 (77) [$(M - \text{NC}_4\text{H}_8)^+$], 183 (52) [$(\text{Ph}_2\text{SiH})^+$], 137 (10) [$(\text{HSiPhOMe})^+$], 70 (17) [$(\text{NC}_4\text{H}_8)^+$].

tert-Butyldimethoxy(1-pyrrolidiny)silan (86d)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (3.34 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 8.36 mmol), Pyrrolidin (595 mg, 8.36 mmol), **85d** (1.49 g, 8.36 mmol), Pentan (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **86d** (726 mg, 3.34 mmol, 40%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 60 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

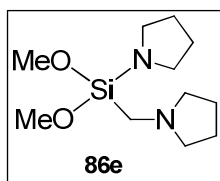


^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.18 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.53-1.56 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.06-3.09 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.47 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 20.1 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.2 (2C) (NCH_2CH_2), 27.5 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 47.6 (2C) (NCH_2CH_2), 51.1 (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -34.6 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 55.25%, H 10.66%, N 6.44%; gefunden: C 55.1%, H 10.7%, N 6.1%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min $^{-1}$], (70 eV, t_R = 4.25 min): m/z (%) = 217 (20) [M^+], 202 (1) [($M - \text{Me}$) $^+$], 186 (1) [($M - \text{OMe}$) $^+$], 160 (100) [($M - t\text{-Bu}$) $^+$], 91 (33) [{ $\text{HSi}(\text{OMe})_2$ } $^+$], 70 (41) [(NC_4H_8) $^+$].

Dimethoxy(pyrrolidinomethyl)(1-pyrrolidinyl)silan (86e)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (13.64 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 34.1 mmol), Pyrrolidin (2.43 g, 34.1 mmol), **85e** (7.0 g, 34.1 mmol), Pentan (100 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **86e** (7.19 g, 29.4 mmol, 86%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 85 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

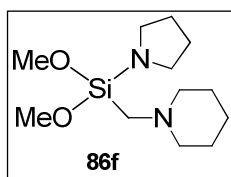


^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.54-1.58 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.63-1.66 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.24 (s, 2H; SiCH_2N), 2.52-2.55 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 3.13-3.17 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.53 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 24.8 (2C) ($\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 27.3 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 41.5 (1C) (SiCH_2N), 46.8 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.5 (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 58.5 (2C) ($\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -37.7 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min $^{-1}$], (70 eV, t_R = 5.27 min): m/z (%) = 244 (15) [M^+], 229 (6) [($M - \text{Me}$) $^+$], 174 (13) [($M - \text{NC}_4\text{H}_8$) $^+$], 160 (17) [($M - \text{H}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$) $^+$], 91 (17) [{ $\text{HSi}(\text{OMe})_2$ } $^+$], 84 (100) [($\text{H}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$) $^+$], 70 (22) [(NC_4H_8) $^+$].

Dimethoxy(piperidinomethyl)(1-pyrrolidinyl)silan (86f)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (3.65 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 9.12 mmol), Pyrrolidin (649 mg, 9.12 mmol), **85f** (2.0 g, 9.12 mmol), Pentan (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **86f** (1.93 g, 7.47 mmol, 82%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 90 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.



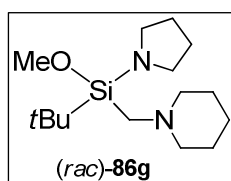
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.25-1.34 (m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.48-1.60 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.55-1.59 (m, 4H; NCH_2CH_2), 2.06 (s, 2H; SiCH_2N), 2.30-2.50 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.09-3.15 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.50 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 24.8 (1C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.3 (2C) (NCH_2CH_2), 27.4 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 46.1 (1C) (SiCH_2N), 46.8 (2C) (NCH_2CH_2), 50.5 (2C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 59.0 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -37.6 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ berechnet: C 55.77%, H 10.14%, N 10.84%; gefunden: C 55.3%, H 10.7%, N 10.3%. **GC/EI-MS**

[50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 5.55 min): m/z (%) = 258 (26) [M^+], 243 (7) [(M – Me)⁺], 188 (10) [(M – NC₄H₈)⁺], 160 (18) [(M – H₂CNC₅H₁₀)⁺], 98 (100) [(H₂CNC₅H₁₀)⁺], 91 (16) [{HSi(OMe)₂}⁺], 84 (12) [(NC₅H₁₀)⁺], 70 (18) [(NC₄H₈)⁺].

tert-Butylmethoxy(piperidinomethyl)(1-pyrrolidinyl)silan [(*rac*)-**86g**]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (0.71 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 1.77 mmol), Pyrrolidin (126 mg, 1.77 mmol), **85g** (434 mg, 1.77 mmol), Pentan (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (*rac*)-**86g** (176 mg, 0.62 mmol, 35%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 80 °C; Druck: 1.0·10⁻¹ mbar) als farbloses Öl erhalten.

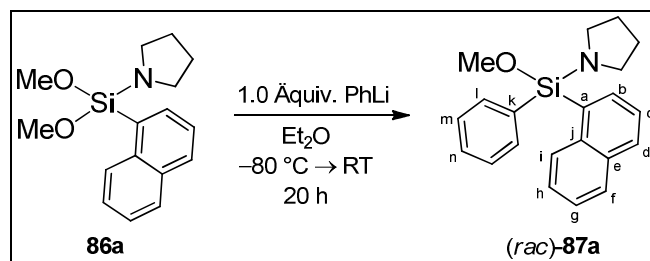


¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.27-1.36 (m, 2H; NCH₂CH₂CH₂), 1.50-1.59 (m, 8H; NCH₂CH₂CH₂, NCH₂CH₂), 2.06 + 2.12 (AB-System, ²J_{AB} = 14.8 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.27-2.60 (m, 4H; NCH₂CH₂CH₂), 3.00-3.10 (m, 4H; NCH₂CH₂), 3.46 (s, 3H; SiOCH₃).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 21.5 (1C) [C(CH₃)₃], 24.8 (1C) (NCH₂CH₂CH₂), 27.3 (2C) (NCH₂CH₂), 27.3 (2C) (NCH₂CH₂CH₂), 27.6 (3C) [C(CH₃)₃], 46.3 (1C) (SiCH₂N), 48.0 (2C) (NCH₂CH₂), 50.8 (1C) (SiOCH₃), 59.1 (2C) (NCH₂CH₂CH₂). {¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -9.6 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₁₅H₃₂N₂OSi berechnet: C 63.32%, H 11.34%, N 9.85%; gefunden: C 63.0%, H 11.2%, N 9.4%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 6.01 min): m/z (%) = 284 (19) [M^+], 227 (46) [(M – *t*-Bu)⁺], 214 (7) [(M – NC₄H₈)⁺], 186 (36) [(M – H₂CNC₅H₁₀)⁺], 158 (16) [{HSi(OMe)(CH₂NC₅H₁₀)}⁺], 144 (62) [{MeSi(OMe)(NC₄H₈)}⁺], 98 (100) [(H₂CNC₅H₁₀)⁺], 84 (6) [(NC₅H₁₀)⁺].

7.3.3 Umsetzung der Aminomethoxysilane **86a,d,e** mit Organolithiumreagenzien

Synthese von (*rac*)-Methoxy(1-naphthyl)phenyl(1-pyrrolidinyl)silan [(*rac*)-**87a**]

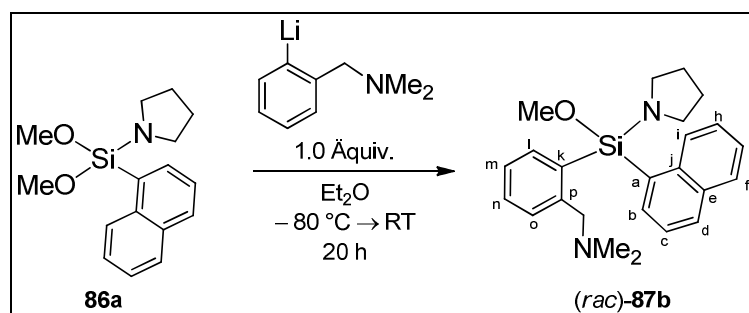


Phenyllithium (1.0 Äquiv., 6.44 einer 1.8 M Lösung in Dibutylether, 11.6 mmol) wurde bei -80 °C unter Rühren zu einer Lösung von **86a** (1.0 Äquiv., 3.33 g, 11.6 mmol) in Diethylether (100 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde

durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 190 °C; Druck: $8.3 \cdot 10^{-1}$ mbar). (*rac*)-**87a** (3.02 g, 9.06 mmol, 78%) wurde als leicht gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.51-1.55 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.09-3.13 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.60 (s, 3H; SiOCH_3), 7.18-7.20 (m, 3H; CH_m , CH_n), 7.24-7.36 (m, 3H; CH_c , CH_g , CH_h), 7.68 (d, $^3J_{fg}$ = 8.42 Hz, 1H; CH_f), 7.72 (d, $^3J_{cd}$ = 8.05 Hz, 1H; CH_d), 7.81-7.84 (m, 2H; CH_i), 8.10 (d, $^3J_{bc}$ = 6.59 Hz, 1H; CH_b), 8.67 (d, $^3J_{hi}$ = 8.42 Hz, 1H; CH_i). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.4 (2C) (NCH_2CH_2), 48.3 (2C) (NCH_2CH_2), 51.4 (1C) (SiOCH_3), 125.9 (1C) (CH_c), 126.2 (1C) (CH_g), 126.7 (1C) (CH_h), 128.6 (2C) (CH_m), 129.5 (1C) (CH_i), 129.8 (1C) (CH_f), 130.4 (1C) (CH_n), 131.4 (1C) (CH_d), 133.7 (1C) (C_a), 134.5 (1C) (C_e), 135.9 (2C) (CH_l), 136.0 (1C) (C_k), 136.8 (1C) (CH_b), 138.5 (1C) (C_j). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -23.5 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ berechnet: C 75.63%, H 6.95%, N 4.20%; gefunden: C 76.0%, H 7.3%, N 4.4%. **GC/EL-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit $40\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, t_R = 8.07 min): m/z (%) = 333 (87) [M^+], 332 (100) [$(M - \text{H})^+$], 263 (79) [$(M - \text{NC}_4\text{H}_8)^+$], 233 (26) [$\{\text{HSi}(\text{Np})\text{Ph}\}^+$].

Synthese von (rac)-Methoxy[2-(N,N-dimethylaminomethyl)-1-phenyl](1-naphthyl)(1-pyrrolidinyl)silan [(rac)-87b]

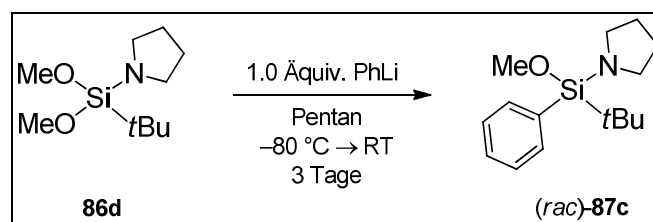


Zu einer Lösung von Benzyldimethylamin (2.26 g, 16.7 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (6.68 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 16.7 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 22 h Rühren an Raumtemperatur wurde **86a** (4.0 g, 13.9 mmol) bei -80 °C unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 200 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar). (*rac*)-**87b** (3.30 g, 8.45 mmol, 61%) wurde als leicht gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.55-1.59 (m, 4H; NCH_2CH_2), 1.93 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.10-3.14 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.56 (s, 3H; SiOCH_3), 3.56 + 3.75 [AB-System, $^2J_{AB}$ = 13.72 Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.18-7.27 (m, 3H; CH_g , CH_h , CH_m), 7.28-7.33 (ddd, $^3J_{mn}$ = 7.68 Hz, $^3J_{no}$ = 7.68 Hz, $^4J_{ln}$ = 1.46 Hz, 1H; CH_n), 7.33-7.38 (dd, $^3J_{cd}$ = 8.42 Hz, $^3J_{bc}$ = 6.95 Hz, CH_c),

7.64-7.68 (m, 1H; CH_f), 7.73 (d, $^3J_{cd} = 8.42$ Hz, 1H; CH_d), 7.77-7.80 (dd, 1H; $^3J_{no} = 7.68$ Hz, $^4J_{mo} = 0.73$ Hz, 1H; CH_o), 7.97-8.00 (dd, 1H; $^3J_{lm} = 7.32$ Hz, $^4J_{ln} = 1.46$ Hz, 1H; CH_l), 8.02-8.05 (dd, 1H; $^3J_{bc} = 6.95$ Hz, $^4J_{bd} = 1.46$ Hz, 1H; CH_b), 8.53-8.56 (m, 1H; CH_i). **$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.4$ (2C) (NCH_2CH_2), 45.6 (2C) [$N(CH_3)_2$], 48.4 (2C) (NCH_2CH_2), 51.8 (1C) ($SiOCH_3$), 64.2 (1C) [$CH_2N(CH_3)_2$], 125.7 (1C) (CH_c), 126.1 (1C) (CH_g), 126.6 (1C) (CH_h), 126.9 (1C) (CH_m), 127.9 (1C) (CH_o), 129.4 (1C) (CH_f), 129.7 (1C) (CH_i), 130.7 (1C) (CH_n), 131.1 (1C) (CH_d), 134.3 (1C) (C_e), 135.0 (1C) (C_a oder C_k), 135.2 (1C) (C_a oder C_k), 136.2 (1C) (CH_b), 137.2 (1C) (CH_l), 138.1 (1C) (C_j), 147.7 (1C) (C_p). **$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.1$ (1Si) ($SiOCH_3$). **CHN-Analyse:** $C_{24}H_{30}N_2OSi$ berechnet: C 73.80%, H 7.74%, N 7.17%; gefunden: C 73.7%, H 7.6%, N 7.0%. **ESI(+)-MS** (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 629.3 (13) [$\{Si\{2-(CH_2NMe_2)C_6H_4\}(Np)(OH)\}_2O + H\}^+$], 611.2 (24) [$\{OSi\{2-(CH_2NMe_2)C_6H_4\}(Np)\}_2 + H\}^+$], 338.1 (24) [$\{Si\{2-(CH_2NMe_2)C_6H_4\}(Np)(OMe)-(OH) + H\}^+$], 324.1 (100) [$\{Si\{2-(CH_2NMe_2)C_6H_4\}-(Np)(OH)_2 + H\}^+$].

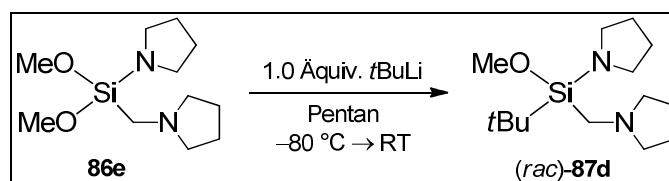
Synthese von (rac)-tert-Butylmethoxyphenyl(1-pyrrolidinyl)silan [(rac)-87c]



Phenyllithium (1.1 Äquiv., 10.1 ml einer 2.0 M Lösung in Dibutylether, 20.2 mmol) wurde bei -80 °C unter Rühren zu einer Lösung von **86d** (1.0 Äquiv., 4.0 g, 18.4 mmol) in Pentan (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 Tage gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 120 °C; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). *(rac)*-**87c** (3.2 g, 12.1 mmol, 66%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.14$ [s, 9H; $C(CH_3)_3$], 1.49-1.55 (m, 4H; NCH_2CH_2), 2.99-3.17 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.48 (s, 3H; $SiOCH_3$), 7.21-7.31 (m, 3H; CH_{meta} , CH_{para}), 7.71-7.78 (m, 2H; CH_{ortho}). **$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.8$ (1C) [$C(CH_3)_3$], 27.4 (2C) (NCH_2CH_2), 27.7 (3C) [$C(CH_3)_3$], 48.8 (2C) (NCH_2CH_2), 51.1 (1C) ($SiOCH_3$), 128.3 (2C) (CH_{meta}), 130.0 (1C) (CH_{para}), 135.1 (1C) (C_{ipso}), 136.2 (2C) (CH_{ortho}). **$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.4$ (1Si) ($SiOCH_3$). **CHN-Analyse:** $C_{15}H_{25}NOSi$ berechnet: C 68.38%, H 9.56%, N 5.32%; gefunden: C 68.6%, H 9.5%, N 5.1%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) with 10 °C·min $^{-1}$], (70 eV, $t_R = 19.07$ min): m/z (%) = 263 (3) [M^+], 248 (1) [$(M - Me)^+$], 206 (100) [$(M - tBu)^+$], 176 (1) [$\{HSiPh(NC_4H_8)\}^+$], 137 (25) [$\{HSiPhOMe\}^+$], 70 (2) [$(NC_4H_8)^+$].

Synthese von *tert*-Butylmethoxy(pyrrolidinomethyl)(1-pyrrolidinyl)silan [(*rac*)-**87d**]

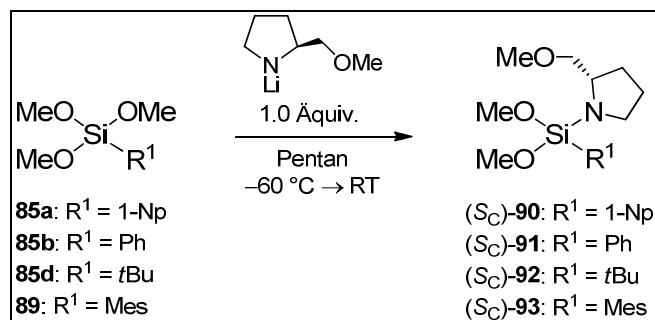


tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 4.31 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 8.18 mmol) wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von **86e** (1.0 Äquiv., 2.0 g, 8.18 mmol) in Pentan (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: $95\text{ }^{\circ}\text{C}$; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). (*rac*)-**87d** (1.49 g, 5.51 mmol, 67%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.51-1.58 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.61-1.66 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.10 + 2.34 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.81$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.43-2.59 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.99-3.09 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.46 (s, 3H; SiOCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.5$ (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 24.8 (1C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 27.3 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 27.6 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.7 (1C) (SiCH_2N), 48.0 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.8 (1C) (SiOCH_3), 58.5 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.9$ (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse**: $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OSi}$ berechnet: C 62.17%, H 11.18%, N 10.36%; gefunden: C 61.8%, H 11.2%, N 10.0%. **GC/EL-MS** [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min) mit $40\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 4.66$ min): m/z (%) = 270 (18) [M^+], 255 (1) [$(M - \text{Me})^+$], 213 (49) [$(M - t\text{Bu})^+$], 186 (40) [$(M - \text{H}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)^+$], 144 (100) [$\{\text{HSiOMe}(\text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_8)\}^+$], 84 (99) [$(\text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_8)^+$].

7.3.4 Synthese der chiralen Aminodimethoxysilane (*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93**

Allgemeine Vorschrift

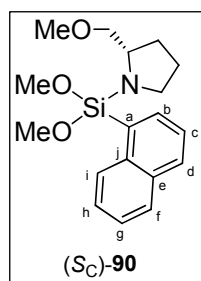


*n*Butyllithium (1.0 Äquiv.) wurde bei -30°C unter Rühren zu einer Lösung von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (1.0 Äquiv.) in Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde bei -60°C das entsprechende Methoxysilan (**85a,b,d** und **89**, 1.0 Äquiv.) zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h [für (*S_C*)-**92**: 48 h] gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Destillation gereinigt.

Dimethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidiny]l(1-naphthyl)silan [(*S_C*)-**90**]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (14.1 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 35.2 mmol), (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (4.05 g, 35.2 mmol), **85a** (8.73 g, 35.2 mmol), Pentan (100 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (*S_C*)-**90** (10.4 g, 31.4 mmol, 89%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 120°C ; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten.



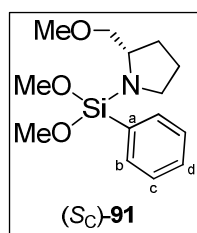
¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.45\text{--}1.53$ (m, 1H; NCH_2CH_2), $1.58\text{--}1.66$ (m, 1H; NCH_2CH_2), $1.71\text{--}1.81$ (m, 2H; NCHCH_2), 3.04 (s, 3H; CH_2OCH_3), $3.06\text{--}3.09$ (m, 1H; NCH_2CH_2), $3.08\text{--}3.12$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.99$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.46$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), $3.19\text{--}3.24$ (m, 1H; NCH_2CH_2), $3.31\text{--}3.34$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.99$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.78$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.50 [s, 3H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.53 [s, 3H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], $3.85\text{--}3.90$ (m, 1H; NCHCH_2), $7.28\text{--}7.31$ (ddd, $^3J_{\text{fg}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{gi}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_g), $7.35\text{--}7.38$ (dd, $^3J_{\text{cd}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, 1H; CH_c), $7.40\text{--}7.44$ (ddd, $^3J_{\text{hi}} = 8.41$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{fh}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_h), 7.67 (d, $^3J_{\text{fg}} = 8.03$ Hz, 1H; CH_f), 7.72 (d, $^3J_{\text{cd}} = 8.03$ Hz, 1H; CH_d), $8.27\text{--}8.29$ (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_b), 8.63 (d, $^3J_{\text{hi}} = 8.41$ Hz, 1H; CH_i). **¹H**¹³**C-NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.5$ (1C) (NCH_2CH_2), 30.3 (1C) (NCHCH_2), 47.3 (1C) (NCH_2CH_2), 50.5 (1C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 50.5 (1C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 58.0 (1C) (NCHCH_2), 58.8 (1C) (CH_2OCH_3), 77.6 (1C) (CH_2OCH_3), 125.8 (1C)

(CH_c), 126.2 (1C) (CH_g), 126.8 (1C) (CH_h), 129.2 (1C) (CH_i), 129.5 (1C) (CH_f), 131.5 (1C) (CH_d), 131.8 (1C) (C_a), 134.3 (1C) (C_e), 137.3 (1C) (CH_b), 138.4 (1C) (C_j). **¹H-²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -42.8$ (1Si) [Si(OCH₃)₂]. **CHN-Analyse:** C₁₈H₂₅NO₃Si berechnet: C 65.22%, H 7.60%, N 4.23%; gefunden: C 65.3%, H 7.6%, N 4.1%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 7.32$ min): m/z (%) = 330 (1) [(M – H)⁺], 286 (100) [(M – CH₂OMe)⁺], 217 (69) [(M – NC₄H₇(CH₂OMe))⁺], 187 (13) [(HSi(Np)OMe)⁺]. $[\alpha]_D^{20} = -19.0$ ($c = 0.96$, CHCl₃).

Dimethoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]phenylsilan [(S_C)-91]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (25.2 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan, 40.3 mmol), (2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (4.64 g, 40.3 mmol), **85b** (8.0 g, 40.3 mmol), Pentan (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (S_C)-**91** (8.0 g, 28.4 mmol, 70%) nach fraktionierter Destillation (Sdp.: 115 °C/4.8·10⁻¹ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

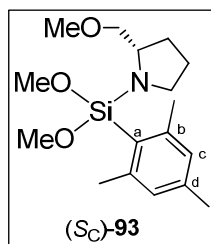


¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.44$ -1.70 (m, 2H; NCH₂CH₂), 1.74-1.81 (m, 2H; NCHCH₂), 2.97-3.05 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.05-3.10 (dd, ²J_{HH} = 8.97 Hz, ³J_{HH} = 7.68 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.10 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.12-3.20 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.31-3.36 (dd, ²J_{HH} = 8.97 Hz, ³J_{HH} = 4.94 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.46 [s, 3H; Si(OCH₃)₂], 3.49 [s, 3H; Si(OCH₃)₂], 3.82-3.90 (m, 1H; NCHCH₂), 7.22-7.28 (m, 3H; CH_c, CH_d), 7.80-7.85 (m, 2H; CH_b). **¹H-¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 26.5$ (1C) (NCH₂CH₂), 30.3 (1C) (NCHCH₂), 47.0 (1C) (NCH₂CH₂), 50.5 (1C) [Si(OCH₃)₂], 50.5 (1C) [Si(OCH₃)₂], 57.9 (1C) (NCHCH₂), 58.9 (1C) (CH₂OCH₃), 77.6 (1C) (CH₂OCH₃), 128.5 (2C) (CH_c), 130.6 (1C) (CH_d), 133.7 (1C) (C_a), 135.8 (2C) (CH_b). **¹H-²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -43.7$ (1Si) [Si(OCH₃)₂]. **CHN-Analyse:** C₁₄H₂₃NO₃Si berechnet: C 59.75%, H 8.24%, N 4.98%; gefunden: C 60.3%, H 8.3%, N 5.1%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 6.05$ min): m/z (%) = 280 (1) [(M – H)⁺], 236 (100) [(M – CH₂OMe)⁺], 167 (64) [(M – NC₄H₇(CH₂OMe))⁺], 137 (20) [(HSiPhOMe)⁺], 91 (12) [(HSi(OMe)₂)⁺]. $[\alpha]_D^{20} = -8.9$ ($c = 1.41$, CHCl₃).

Mesityldimethoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]silan [(S_C)-93]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (12.4 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 30.9 mmol), (2S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (3.56 g, 30.9 mmol), **89** (7.43 g, 30.9 mmol), Pentan (150 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (S_C)-**93** (7.53 g, 23.3 mmol, 75%) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 140 °C; Druck: 8.3·10⁻¹ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

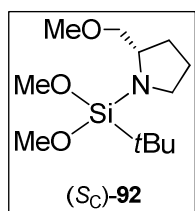


^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.49-1.58 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.60-1.70 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.73-1.78 (m, 2H; NCHCH_2), 2.13 [s, 3H, $\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 2.68 [s, 6H, $\text{C}_b(\text{CH}_3)$], 3.02-3.05 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.05-3.08 (m, 1H; CH_2OCH_3), 3.06 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.20-3.24 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.24-3.28 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.78$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.02$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.47 [s, 6H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.68-3.74 (m, 1H; NCHCH_2), 6.84 (s, 2H; CH_c). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 21.5 (1C) [$\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 24.3 (2C) [$\text{C}_b(\text{CH}_3)$], 26.4 (1C) (NCH_2CH_2), 30.3 (1C) (NCHCH_2), 47.3 (1C) (NCH_2CH_2), 49.7 (1C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 49.8 (1C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 57.9 (1C) (NCHCH_2), 58.8 (1C) (CH_2OCH_3), 77.6 (1C) (CH_2OCH_3), 127.2 (1C) (C_a), 129.8 (2C) (CH_c), 139.8 (1C) [$\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 146.6 (2C) [$\text{C}_b(\text{CH}_3)$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -40.7 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Si}$ berechnet: C 63.12%, H 9.04%, N 4.33%; gefunden: C 63.1%, H 9.3%, N 4.4%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_{\text{R}} = 22.02$ min): m/z (%) = 323 (1) [M^+], 278 (100) [$(M - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 209 (76) [$\{M - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})\}^+$], 179 (9) [$\{\text{HSi}(\text{Mes})\text{OMe}\}^+$], 119 (8) [(Mes)⁺]. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30.1$ ($c = 1.01$, CHCl_3).

tert-Butyldimethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]silan [(*S*_C)-92]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: *n*Butyllithium (20.4 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 51.0 mmol), (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (5.87 g, 51.0 mmol), **85d** (9.10 g, 51.0 mmol), Pentan (100 ml).

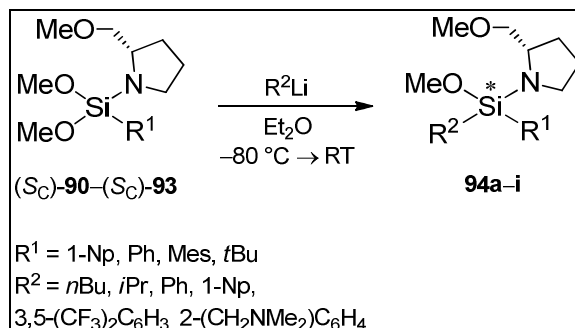
In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift (Reaktionszeit: 48 h) wurde (*S*_C)-92 (8.75 g, 33.5 mmol, 66%) nach fraktionierter Destillation (Sdp.: 114 °C/4.8·10⁻¹ mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.



^1H -NMR (499.8 MHz, C_6D_6): δ = 1.12 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.51-1.60 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.64-1.72 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.77-1.86 (m, 2H; SiNCHCH_2), 2.93-2.97 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.04-3.07 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.73$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.56$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.08-3.13 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.17 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.35-3.38 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.73$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.36$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.41 [s, 3H; $\text{SiOC}_{(\text{A})}\text{H}_3$], 3.47 [s, 3H; $\text{SiOC}_{(\text{B})}\text{H}_3$], 3.80-3.85 (m, 1H; SiNCHCH_2). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 20.0 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 26.7 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 27.7 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.1 (1C) (SiNCHCH_2), 47.3 (1C) (NCH_2CH_2), 50.8 (1C) [$\text{SiOC}_{(\text{A})}\text{H}_3$], 51.3 (1C) [$\text{SiOC}_{(\text{B})}\text{H}_3$], 58.2 (1C) (SiNCHCH_2), 59.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.7 (1C) (CH_2OCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -34.3 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$ berechnet: C 55.13%, H 10.41%, N 5.36%; gefunden: C 55.0%, H 10.5%, N 5.3%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_{\text{R}} = 5.01$ min): m/z (%) = 260 (1) [$(M - \text{H})^+$], 216 (100) [$(M - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 204 (7) [$(M - t\text{Bu})^+$], 121 (10) [$\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}^+$], 91 (16) [$\{\text{HSi}(\text{OMe})_2\}^+$]. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24.7$ ($c = 1.19$, CHCl_3).

7.3.5 Synthese der diastereomerenangereicherten siliciumstereogenen Amino-methoxysilane **94a–i**

Allgemeine Vorschrift für die diastereoselektiven Substitutionsreaktionen



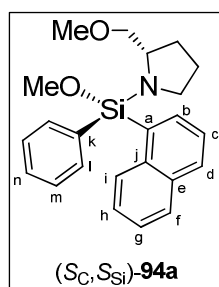
Zu einer Lösung der chiralen Aminodimethoxysilane [(*S_C*)-**90**–(*S_C*)-**93**, 1.0 Äquiv.] in Diethylether wurde bei –80 °C unter Rühren die entsprechende Alkyl- oder Aryllithiumverbindung (1.0–1.2 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h [für **94i**: 4 Tage] gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation beziehungsweise Kristallisation gereinigt.

(*S_{Si}*)-Methoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](1-naphthyl)phenylsilan [(*S_C*,*S_{Si}*)-**94a**]

Synthese I

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S_C*)-**90** (2.40 g, 7.24 mmol), Phenyllithium (3.62 ml einer 2.0 M Lösung in Dibutylether, 7.24 mmol), Diethylether (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94a** (Rohprodukt: 2.55 g, 6.75 mmol, 93%; d.r. = 88:12) als Feststoff erhalten. Nach Kristallisation aus Pentan bildeten sich stereochemisch reine, farblose Kristalle von (*S_C*,*S_{Si}*)-**94a** (1.65 g, 4.37 mmol, 60%; d.r. ≥ 99:1). Die Mutterlauge wurde erneut eingengt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 220 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar). Das Mindermengendiastereomer (*S_C*,*R_{Si}*)-**94a** wurde dabei in diastereomerenangereicherter Form (157 mg, 416 μmol, 6%; d.r. = 58:42) als farbloses, zähes Öl erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S_C*,*S_{Si}*)-**94a** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*S*,*S_{Si}*)-**94a** finden sich in Kapitel 7.4.3. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ¹H-NMR-Signale (*CH_i*) der beiden Diastereomere. *D*_{maj} [(*S_C*,*S_{Si}*)-**94a**]: 8.71 ppm (d, 1H; *CH_i*), *D*_{min} [(*S_C*,*R_{Si}*)-**94a**]: 8.66 ppm (d, 1H; *CH_i*).



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.53-1.70 (m, 2H; NCH₂CH₂), 1.75-1.88 (m, 2H; NCHCH₂), 2.94 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.07-3.12 (m, 2H; NCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 3.18-3.24 (m, 2H; NCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 3.61 (s, 3H; SiOCH₃), 3.84-3.88 (m, 1H; NCHCH₂), 7.20-7.23 (m, 3H; CH_m, CH_n), 7.26-7.29 (ddd, ³*J*_{fg} = 8.03 Hz, ³*J*_{gh} = 6.88 Hz, ⁴*J*_{gi} = 1.15 Hz, 1H; CH_g), 7.29-7.32 (dd, ³*J*_{cd} = 8.03 Hz, ³*J*_{bc} = 6.88 Hz, 1H; CH_c), 7.33-7.36 (ddd, ³*J*_{hi} = 8.41 Hz, ³*J*_{gh} = 6.88 Hz, ⁴*J*_{fh} = 1.15 Hz, 1H; CH_h), 7.67 (d, ³*J*_{fg} = 8.03 Hz, 1H; CH_f), 7.71 (d, ³*J*_{cd} = 8.03 Hz, 1H; CH_d), 7.85-7.87 (m, 2H; CH_i), 8.01-8.03 (dd, ³*J*_{bc} = 6.88 Hz, ⁴*J*_{bd} = 1.53 Hz, 1H; CH_b), 8.71 (d, ³*J*_{hi} = 8.41 Hz, 1H; CH_i). **¹H¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 26.6 (1C) (NCH₂CH₂), 30.2 (1C) (NCHCH₂), 48.3 (1C) (NCH₂CH₂), 51.8 (1C) (SiOCH₃), 58.5 (1C) (NCHCH₂), 58.7 (1C) (CH₂OCH₃), 77.4 (1C) (CH₂OCH₃), 125.8 (1C) (CH_c), 126.2 (1C) (CH_g), 126.7 (1C) (CH_h), 128.5 (2C) (CH_m), 129.5 (1C) (CH_f), 129.8 (1C) (CH_i), 130.4 (1C) (CH_n), 131.4 (1C) (CH_d), 133.8 (1C) (C_a), 134.4 (1C) (C_e), 136.0 (1C) (C_k), 136.1 (2C) (CH_l), 137.2 (1C) (CH_b), 138.5 (1C) (C_j). **¹H²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -23.5 (1Si) (SiOCH₃, Dia_{min}), -22.9 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse**: C₂₃H₂₇NO₂Si berechnet: C 73.17%, H 7.21%, N 3.71%; gefunden: C 72.7%, H 7.4%, N 3.6%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹, (70 eV, *t_R* = 8.82 min): *m/z* (%) = 377 (1) [*M*⁺], 332 (100) [(*M* – CH₂OMe)⁺], 263 (97) [(*M* – NC₄H₇(CH₂OMe))⁺], 233 (47) [{HSi(Np)Ph}⁺]. [α]_D²⁰ = -46.2 (*c* = 1.54, CHCl₃; d.r. \geq 99:1). **Smp.:** 94°C.

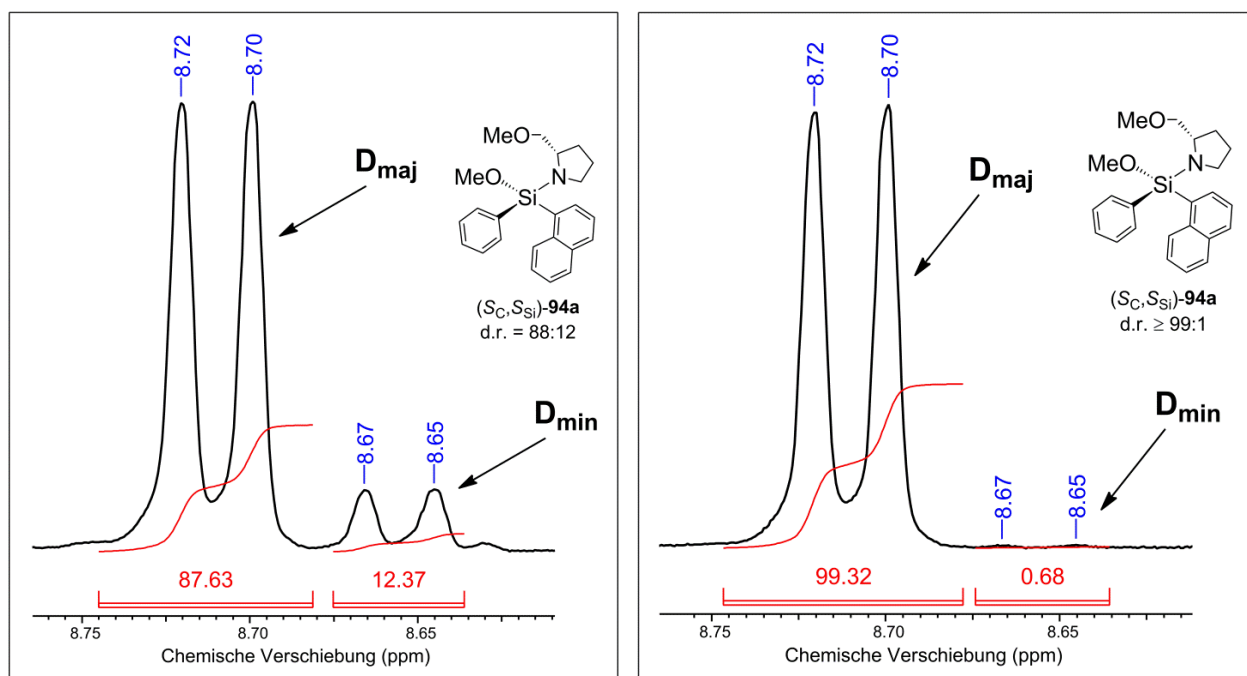


Abbildung 7.1 Basisliniengetrennte ¹H-NMR-Signale (CH_i) der beiden Diastereomere D_{maj} [(*S_C*, *S_{Si}*)-**94a**] und D_{min} [(*S_C*, *R_{Si}*)-**94a**]. Vor (links) und nach Umkristallisation (rechts).

Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{\min}) [(S_C, R_{Si})-**94a**]:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.93 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.61 (s, 3H; SiOCH_3), 8.66 (d, $^3J_{\text{hi}}$ = 8.41 Hz, 1H; CH_i). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 26.7 (1C) (NCH_2CH_2), 30.8 (1C) (NCHCH_2), 48.6 (1C) (NCH_2CH_2), 51.6 (1C) (SiOCH_3), 58.5 (1C) (NCHCH_2), 58.7 (1C) (CH_2OCH_3), 77.4 (1C) (CH_2OCH_3), 125.9 (1C) (CH_c), 126.2 (1C) (CH_g), 126.7 (1C) (CH_h), 128.5 (2C) (CH_m), 129.4 (1C) (CH_f), 129.7 (1C) (CH_i), 130.3 (1C) (CH_n), 131.5 (1C) (CH_d), 133.6 (1C) (C_a), 134.4 (1C) (C_e), 135.9 (2C) (CH_l), 136.2 (1C) (C_k), 136.8 (1C) (CH_b), 138.4 (1C) (C_j). $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -23.5 (1Si) (SiOCH_3 , D_{\min}).

Synthese II

1-Naphthyllithium wurde über einen Brom/Lithium-Austausch hergestellt: Zu einer Lösung von 1-Bromnaphthalin (443 mg, 2.14 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde bei -80°C unter Rühren *n*-Butyllithium (0.86 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 2.14 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 2 h Rühren an Raumtemperatur wurde die leicht gelbe Lösung erneut auf -80°C gekühlt. Die Lösung wurde anschließend direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (S_C)-**91** (500 mg, 1.78 mmol), eine frisch hergestellte Lösung von 1-Naphthyllithium in Diethylether (20 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (S_C, S_{Si})-**94a** (Rohprodukt: 559 mg, 1.48 mmol, 83%; d.r. = 88:12) als Feststoff erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetreonter $^1\text{H-NMR}$ -Signale (CH_i) der beiden Diastereomere entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise (Synthese I).

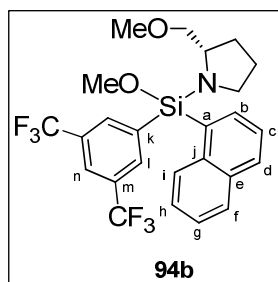
[3,5-Bis(trifluoromethyl)-1-phenyl]methoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](1-naphthyl)silan (**94b**)

[3,5-Bis(trifluormethyl)-1-phenyl]lithium wurde über einen Brom/Lithium-Austausch hergestellt: Zu einer Lösung von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (1.03 g, 3.53 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei -70°C unter Rühren *n*-Butyllithium (1.41 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 3.53 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei -70°C wurde die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt und für weitere 50 Minuten gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand erneut in Diethylether (50 ml) aufgenommen. Die tief rote Lösung wurde anschließend direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (S_C)-**90** (975 mg, 2.94 mmol), eine frisch hergestellte Lösung von [3,5-Bis(trifluormethyl)-1-phenyl]lithium in Diethylether (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94b** (1.13 g, 2.20 mmol, 75%; d.r. = 92:8) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 200°C ; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetreonter $^1\text{H-NMR}$ -Signale (CH_l) der beiden Diastereomere. D_{maj} : 8.47 ppm (s, 2H; CH_l), D_{min} : 8.44 ppm (s,

2H; CH_i). Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{\min}) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (D_{\max}) von **94b** mit aufgenommen.



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.35-1.44 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.45-1.58 (m, 2H; NCH_2CH_2 , NCHCH_2), 1.65-1.72 (m, 1H; NCHCH_2), 2.79-2.82 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.97$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 2.89-2.94 (m, 1H; NCH_2CH_2), 2.90 (s, 3H; CH_2OCH_3), 2.91-2.94 (m, 1H; CH_2OCH_3), 3.10-3.14 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.47 (s, 3H; SiOCH_3), 3.55-3.60 (m, 1H; NCHCH_2), 7.19-7.22 (dd, $^3J_{\text{cd}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, 1H; CH_c), 7.25-7.28 (ddd, $^3J_{\text{hi}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{fh}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_h), 7.35-7.39 (ddd, $^3J_{\text{fg}} = 8.41$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{gi}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_g), 7.62-7.66 (m, 2H; CH_d , CH_f), 7.73-7.75 (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_b), 7.86 (s, 1H; CH_n), 8.44 ppm (s, 2H; CH_l , D_{\min}), 8.47 (s, 2H; CH_i), 8.54 (d, $^3J_{\text{hi}} = 8.03$ Hz, 1H; CH_i). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 26.0 (1C) (NCH_2CH_2 , D_{\min}), 26.7 (1C) (NCH_2CH_2), 28.8 (1C) (NCHCH_2 , D_{\min}), 29.7 (1C) (NCHCH_2), 47.1 (1C) (NCH_2CH_2 , D_{\min}), 47.7 (1C) (NCH_2CH_2), 51.0 (1C) (SiOCH_3 , D_{\min}), 51.9 (1C) (SiOCH_3), 58.5 (1C) (NCHCH_2), 58.9 (1C) (CH_2OCH_3), 77.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.3 (1C) (CH_2OCH_3 , D_{\min}), 123.9 (1C) (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.84$ Hz; CH_n), 124.7 (2C) [q, $^1J_{\text{CF}} = 273.51$ Hz; $\text{C}_m(\text{CF}_3)$], 125.8 (1C) (CH_c), 126.5 (1C) (CH_g), 127.0 (1C) (CH_h), 128.9 (1C) (CH_f oder CH_i), 129.8 (1C) (CH_f oder CH_i), 131.5 (2C) [q, $^2J_{\text{CF}} = 32.63$ Hz; $\text{C}_m(\text{CF}_3)$], 131.9 (1C) (C_a), 132.0 (CH_d), 134.4 (1C) (C_e), 136.2 (2C) (bq, $^3J_{\text{CF}} = 3.84$ Hz; CH_l), 137.3 (1C) (CH_b), 138.2 (1C) (C_j), 140.7 (1C) (C_k). **$^{19}\text{F-NMR}$** (188.3 MHz, C_6D_6): δ = -63.0 (6F) [$\text{C}_g(\text{CF}_3)$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -26.3 (1Si) (SiOCH_3 , D_{\min}), -25.6 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ berechnet: C 58.47%, H 4.91%, N 2.73%; gefunden: C 58.3%, H 5.3%, N 2.8%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, $t_R = 25.42$ min): m/z (%) = 513 (1) [M^+], 494 (4) [($M - F$)⁺], 468 (100) [($M - \text{CH}_2\text{OMe}$)⁺], 399 (56) [($M - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})$)⁺], 369 (20) [($\text{HSi}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Ph}\}$)⁺].

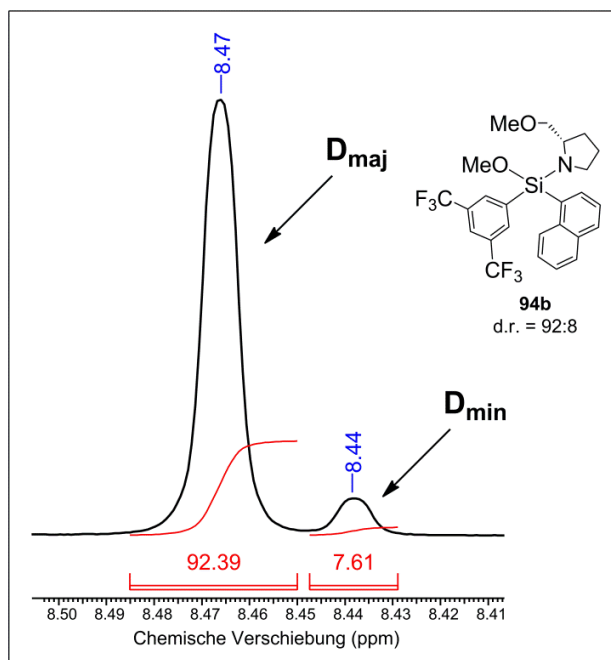


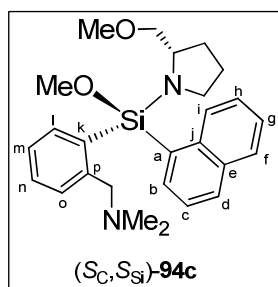
Abbildung 7.2 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (CH_1) der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von **94b**.

(S_{Si})-Methoxy[2-(N,N-dimethylaminomethyl)-1-phenyl][(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]-(1-naphthyl)silan [(S_C,S_{Si})-94c]

[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)-1-phenyl]lithium wurde über eine dirigierende ortho-Metallierung hergestellt: Zu einer Lösung von Benzyltrimethylamin (2.53 g, 18.7 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren *n*Butyllithium (8.24 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 20.6 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h an Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S_C*)-**90** (4.97 g, 15.0 mmol), eine frisch hergestellte Suspension von [2-(N,N-Dimethylaminomethyl)-1-phenyl]lithium in Diethylether (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (*S_C,S_{Si}*)-**94c** (5.04 g, 11.6 mmol, 77%; d.r. = 91:9) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 220 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als leicht gelbes Öl erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S_C,S_{Si}*)-**94c** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des diastereomerenreinen Boranadduktes (*S_C,S_{Si}*)-**94c**·BH₃ bestimmt (siehe unten und Kap. 7.4.3). Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale [N(CH₃)₂] der beiden Diastereomere. D_{maj} [(*S_C,S_{Si}*)-**94c**]: 2.03 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂], D_{min} [(*S_C,R_{Si}*)-**94c**]: 1.98 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂]. Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) [(*S_C,R_{Si}*)-**94c**] wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (D_{maj}) [(*S_C,S_{Si}*)-**94c**] mit aufgenommen.



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.63-1.80 (m, 2H; NCH₂CH₂), 1.87-1.92 (m, 2H; NCHCH₂), 1.98 ppm [s, 6H; N(CH₃)₂, D_{min}], 2.03 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.95 (s, 3H; CH₂OCH₃), 2.97 (s, 3H; CH₂OCH₃, D_{min}), 3.13-3.20 (m, 3H; NCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 3.24-3.28 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.52 (s, 3H; SiOCH₃), 3.54 (s, 3H; SiOCH₃, D_{min}), 3.70 + 3.82 [AB-System, ²J_{AB} = 13.77 Hz, 2H; CH₂N(CH₃)₂], 3.80-3.84 (m, 1H; NCHCH₂), 7.05-7.08 (m, 1H; CH_m), 7.18-7.23 (m, 2H; CH_g, CH_h), 7.26-7.29 (m, 1H, CH_n), 7.37-7.40 (m, 1H; CH_c), 7.66-7.67 (m, 1H; CH_f), 7.74-7.75 (m, 1H; CH_d), 7.77-7.80 (m, 2H; CH_i, CH_o), 8.07-8.08 (m, 1H; CH_b), 8.45-8.47 (m, 1H; CH_i). **¹H**¹³**C-NMR** (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 26.5 (1C) (NCH₂CH₂, D_{min}), 26.7 (1C) (NCH₂CH₂), 30.3 (1C) (NCHCH₂, D_{min}), 30.3 (1C) (NCHCH₂), 45.7 (2C) [N(CH₃)₂, D_{min}], 45.8 (2C) [N(CH₃)₂], 48.4 (1C) (NCH₂CH₂), 48.5 (1C) (NCH₂CH₂, D_{min}), 52.2 (1C) (SiOCH₃), 52.3 (1C) (SiOCH₃, D_{min}), 58.6 (1C) (NCHCH₂), 58.6 (1C) (NCHCH₂, D_{min}), 58.7 (1C) (CH₂OCH₃), 58.7 (1C) (CH₂OCH₃, D_{min}), 64.2 (1C) [CH₂N(CH₃)₂, D_{min}], 64.3 (1C) [CH₂N(CH₃)₂], 77.6 (1C) (CH₂OCH₃, D_{min}), 77.6 (1C) (CH₂OCH₃), 125.8 (1C) (CH_c), 126.1 (1C) (CH_g), 126.6 (1C) (CH_h), 126.7 (1C) (CH_m), 129.3 (1C) (CH_o), 129.4 (1C) (CH_o, D_{min}), 129.4 (1C) (CH_f, D_{min}), 129.4 (1C) (CH_f), 129.8 (1C) (CH_i), 129.9 (1C) (CH_i, D_{min}), 130.7 (1C) (CH_n), 130.7 (1C) (CH_n, D_{min}), 131.2 (1C) (CH_d), 131.2 (1C) (CH_d, D_{min}), 134.3 (1C) (C_e, D_{min}), 134.4 (1C) (C_e), 135.0 (1C) (C_a oder C_k), 135.0 (1C) (C_a oder C_k), 136.6 (1C) (CH_b, D_{min}), 136.7 (1C) (CH_b), 137.4 (1C) (CH_i), 137.5 (1C) (CH_i, D_{min}), 138.2 (1C) (C_j, D_{min}), 138.2 (1C) (C_j), 147.5 (1C) (C_p, D_{min}), 147.5 (1C) (C_p). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -20.7 (1Si) (SiOCH₃, D_{min}), -20.6 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₂₆H₃₄N₂O₂Si berechnet: C 71.85%, H 7.88%, N 6.45%; gefunden: C 71.7%, H 7.6%, N 5.9%. **ESI(+)****MS** (240 °C, 4.5 kV): *m/z* (%) = 629.3 (7) [{Si{2-(CH₂NMe₂)C₆H₄}(Np)(OH)}₂O + H]⁺, 611.2 (31) [{OSi{2-(CH₂NMe₂)C₆H₄}(Np)}₂ + H]⁺, 441.2 (100) [(M + Li)⁺], 338.1 (36) [{Si{2-(CH₂NMe₂)C₆H₄}(Np)(OMe)(OH) + H]⁺, 324.1 (100) [{Si{2-(CH₂NMe₂)C₆H₄}(Np)(OH)₂ + H]⁺.

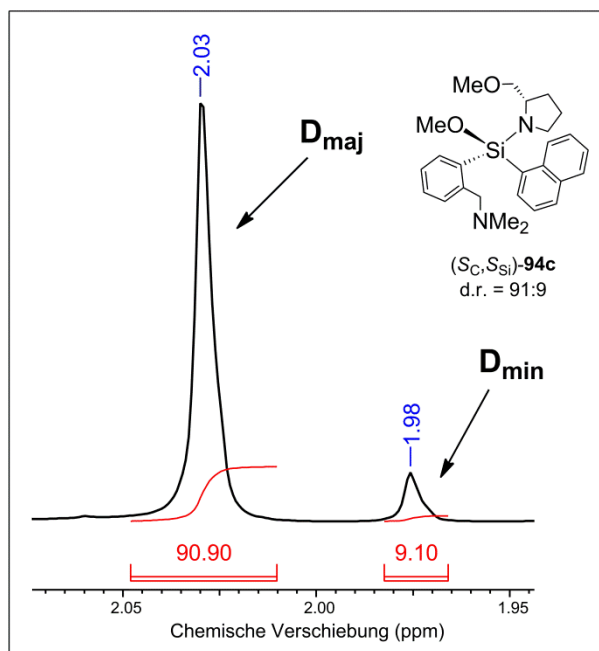
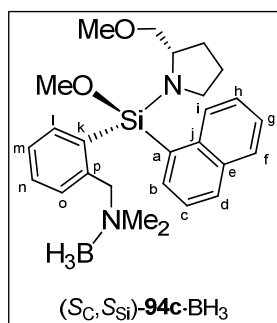


Abbildung 7.3 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ der beiden Diastereomere D_{maj} $[(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}]$ und D_{min} $[(S_{\text{C}}, R_{\text{Si}})\text{-9c}]$.

(S_{Si})-Methoxy[2-(N,N,N-boranyldimethylaminomethyl)-1-phenyl][(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](1-naphthyl)silan $[(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3]$

Zu einer Lösung von $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}$ (427 mg, 982 μmol , d.r. = 89:11) in Tetrahydrofuran (2 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren Boran (1.5 ml einer 1.0 M Lösung in Tetrahydrofuran, 1.50 mmol) zugegeben. Nach 1 h Rühren an Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt (Rohprodukt: d.r. = 89:11). Der Rückstand wurde in Diethylether (2 ml) aufgenommen und für drei Monate bei 0 °C aufbewahrt. $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3$ (228 mg, 508 μmol , 52%; d.r. \geq 99:1) wurde in Form von stereochemisch reinen, farblosen Kristallen erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in $(S, S_{\text{Si}})\text{-9c}\cdot\text{BH}_3$ wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3$ finden sich in Kapitel 7.4.3. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale $[\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2]$ der beiden Diastereomere. D_{maj} $[(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3]$: 2.39 ppm [s, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2]$, D_{min} $[(S_{\text{C}}, R_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3]$: 2.35 ppm [s, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2]$. Charakteristische ^1H -NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) $[(S_{\text{C}}, R_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3]$ wurden in die NMR-Auswertung der diastereomerenreinen Verbindung $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-94c}\cdot\text{BH}_3$ mit aufgenommen.



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.57\text{--}1.73$ (m, 2H; NCH_2CH_2), 1.80–1.85 (m, 2H; NCHCH_2), 2.35 [s, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$, D_{min}], 2.39 [s, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.41 [s, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$, D_{min}], 2.43 [s, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.49–2.87 [brs, 3H; $\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.90–2.94 (m, 1H; NCH_2CH_2), 2.96 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.01–3.10 (m, 2H; CH_2OCH_3), 3.06–3.10 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.38 (s, 3H; SiOCH_3), 3.49–3.53 (m, 1H; NCHCH_2), 4.46 + 4.70 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.39$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 4.47 + 4.67 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 11.09$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$, D_{min}], 6.83–6.86 (ddd, $^3J_{\text{lm}} = 7.65$ Hz, $^3J_{\text{mn}} = 7.65$ Hz, $^4J_{\text{mo}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_m), 7.02–7.05 (ddd, $^3J_{\text{no}} = 7.65$ Hz, $^3J_{\text{mn}} = 7.65$ Hz, $^4J_{\text{ln}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_n), 7.22–7.26 (m, 2H; CH_g , CH_h), 7.37 (d, $^3J_{\text{no}} = 7.65$ Hz, 1H; CH_o), 7.40–7.43 (dd, $^3J_{\text{cd}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, 1H; CH_c), 7.45–7.47 (dd, $^3J_{\text{lm}} = 7.65$ Hz, $^4J_{\text{ln}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_l), 7.67–7.69 (m, 1H; CH_f), 7.76–7.78 (m, 1H; CH_d), 8.00–8.02 (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_b), 8.25–8.26 (m, 1H; CH_i). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.3$ (1C) (NCH_2CH_2), 30.4 (1C) (NCHCH_2), 48.4 (1C) (NCH_2CH_2), 50.5 (1C) [$\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 50.6 (1C) [$\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 51.9 (1C) (SiOCH_3), 58.7 (1C) (NCHCH_2), 58.8 (1C) (CH_2OCH_3), 66.3 (1C) [$\text{CH}_2\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$], 77.4 (1C) (CH_2OCH_3), 126.0 (1C) (CH_c), 126.3 (1C) (CH_g), 126.9 (1C) (CH_h), 128.2 (1C) (CH_m), 129.2 (1C) (CH_i), 129.7 (1C) (CH_f), 129.9 (1C) (CH_n), 131.8 (1C) (CH_d), 133.0 (1C) (C_e), 133.6 (1C) (CH_o), 134.5 (1C) (C_a), 137.2 (1C) (CH_b), 137.8 (1C) (CH_l), 138.1 (1C) (C_j oder C_k), 138.6 (1C) (C_j oder C_k), 139.6 (1C) (C_p). **$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$** (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.3$ (1B) [$\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -21.0$ (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BN}_2\text{O}_2\text{Si}$ berechnet: C 69.63%, H 8.32%, N 6.25%; gefunden: C 69.5%, H 8.4%, N 6.2%. **ESI(+)**MS (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 471.2 (9) [$(\text{M} + \text{Na})^+$], 449.3 (32) [$(\text{M} + \text{H})^+$], 334.1 (100) [$\{\text{MH} - \text{HNC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})\}^+$]. $[\alpha]_\text{D}^{20} = +21.0$ ($c = 1.08$, CHCl_3 ; d.r. $\geq 99:1$). **mp:** 90 °C.

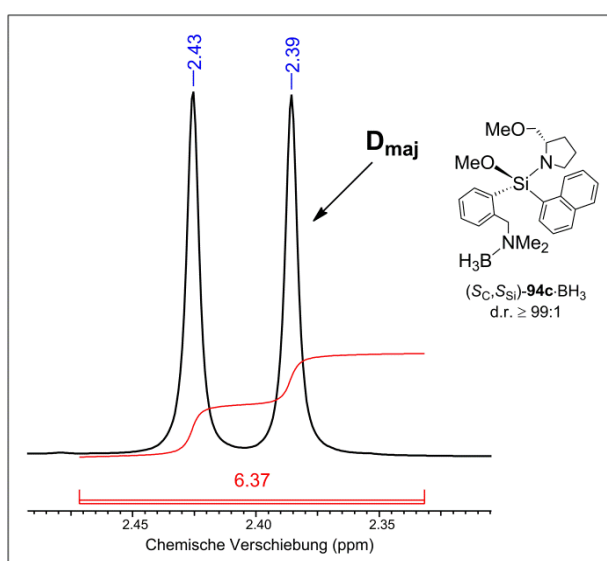
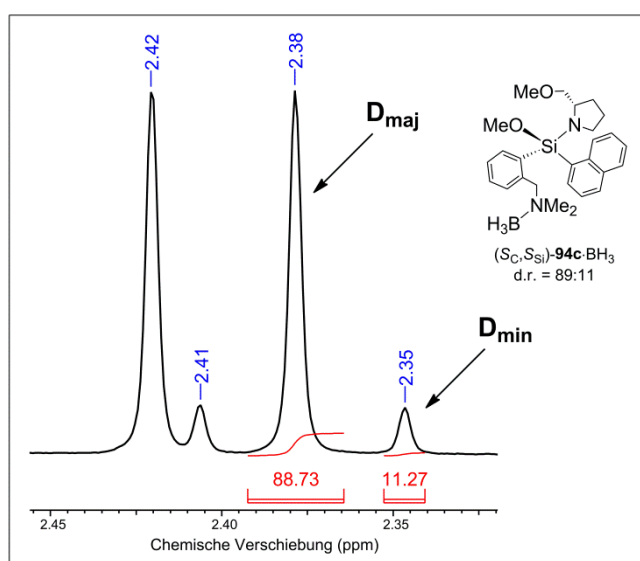
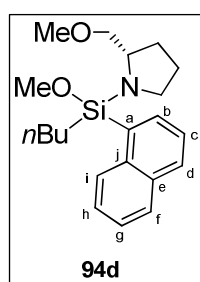


Abbildung 7.4 Basisliniengetrennte $^1\text{H-NMR}$ -Signale [$\text{NBH}_3(\text{CH}_3)_2$] der beiden Diastereomere D_{maj} [$(\text{S}_\text{C}, \text{S}_\text{Si})$ -**94c**· BH_3] und D_{min} [$(\text{S}_\text{C}, \text{R}_\text{Si})$ -**94c**· BH_3]. Vor (links) und nach Umkristallisation (rechts).

(1-Butyl)methoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](1-naphthyl)silan (94d)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S_C*)-**90** (800 mg, 2.41 mmol), *n*Butyllithium (0.96 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 2.41 mmol), Diethylether (30 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94d** (745 mg, 2.08 mmol, 86%; d.r. = 91:9) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 195 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ¹H-NMR-Signale (SiOCH₃) der beiden Diastereomere. *D_{maj}*: 3.60 ppm [s, 3H; SiOCH₃], *D_{min}*: 3.55 ppm [s, 3H; SiOCH₃]. Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (*D_{min}*) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (*D_{maj}*) von **94d** mit aufgenommen.



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.76 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.27$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz, 3H; CH₃CH₂), 1.09-1.15 (m, 1H; CH₂Si), 1.23-1.40 (m, 4H; CH₂), 1.43-1.60 (m, 1H; CH₂), 1.43-1.60 (m, 2H; NCH₂CH₂), 1.67-1.77 (m, 1H; NCHCH₂), 1.82-1.90 (m, 1H; NCHCH₂), 2.92-3.04 (m, 3H; NCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 3.04 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.15-3.18 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.74$ Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.20-3.23 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.35$ Hz, 1H; CH₂OCH₃, *D_{min}*), 3.55 [s, 3H; SiOCH₃, *D_{min}*], 3.60 (s, 3H; SiOCH₃), 3.86-3.91 (m, 1H; NCHCH₂), 7.28-7.31 (ddd, $^3J_{\text{fg}} = 8.03$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{gi}} = 1.15$ Hz, 1H; CH_g), 7.38-7.41 (m, 2H; CH_c, CH_h), 7.69 (d, $^3J_{\text{fg}} = 8.03$ Hz, 1H; CH_f), 7.72 (d, $^3J_{\text{cd}} = 8.03$ Hz, 1H; CH_d), 8.19-8.20 (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_b), 8.21-8.23 (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.53$ Hz, 1H; CH_b, *D_{min}*), 8.47 (d, $^3J_{\text{hi}} = 8.41$ Hz, 1H; CH_i). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 14.3 (1C) (CH₂CH₂Si), 14.4 (1C) (CH₃CH₂), 26.3 (1C) (NCH₂CH₂ oder CH₂CH₂Si), 26.4 (1C) (NCH₂CH₂ oder CH₂CH₂Si), 27.1 (1C) (CH₃CH₂), 30.2 (1C) (NCHCH₂), 47.8 (1C) (NCH₂CH₂), 50.5 (1C) (SiOCH₃), 58.5 (1C) (NCHCH₂), 58.9 (1C) (CH₂OCH₃), 77.8 (1C) (CH₂OCH₃), 125.9 (1C) (CH_c), 126.0 (1C) (CH_g), 126.3 (1C) (CH_h), 128.8 (1C) (CH_i), 129.7 (1C) (CH_f), 130.9 (1C) (CH_d), 134.4 (1C) (C_a), 134.8 (1C) (C_e), 136.5 (1C) (CH_b), 138.4 (1C) (C_j). **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -14.2 (1Si) (SiOCH₃, *D_{min}*), -14.2 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₂₁H₃₁NO₂Si berechnet: C 70.54%, H 8.74%, N 3.92%; gefunden: C 70.5%, H 8.7%, N 3.9%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, *t_R* = 25.72 min): *m/z* (%) = 357 (1) [*M*⁺], 312 (100) [(*M* – CH₂OMe)⁺], 243 (3) [(*M* – NC₄H₇(CH₂OMe))⁺], 217 (9) [{Si(Np)(OMe)₂}⁺], 187 (12) [{HSi(Np)OMe}⁺].

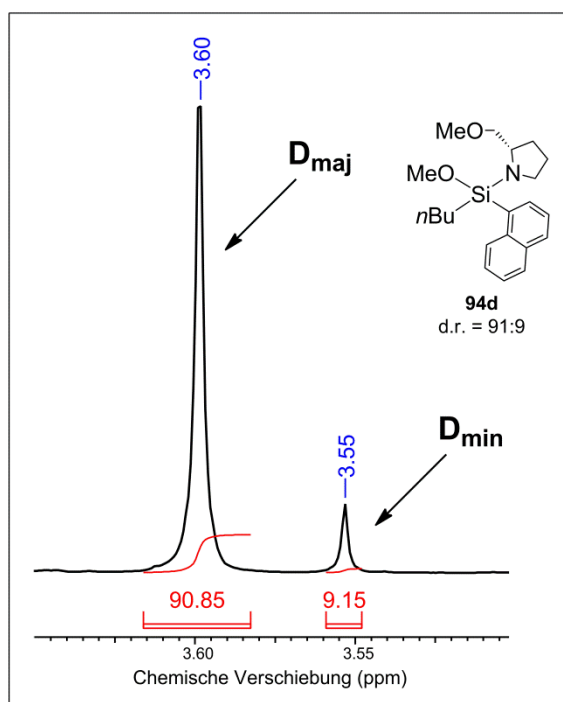
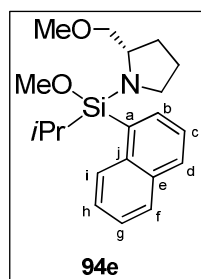


Abbildung 7.5 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von **94d**.

*Methoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](1-naphthyl)(2-propyl)silan (**94e**)*

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (S_{C})-**90** (800 mg, 2.41 mmol), 2-Propyllithium (3.44 ml einer 0.7 M Lösung in Pentan, 2.41 mmol), Diethylether (30 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94e** (751 mg, 2.19 mmol, 91%; d.r. = 95:5) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 160 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale (CH_b) der beiden Diastereomere. D_{maj} : 8.10-8.13 ppm (dd, 1H; CH_b), D_{min} : 8.16-8.19 ppm (dd, 1H; CH_b). Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (D_{maj}) von **94e** mit aufgenommen.



^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.04 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, D_{min}], 1.05 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.21 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, D_{min}], 1.22 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.44-1.67 (m, 2H; NCH_2CH_2), 1.51 [qq, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.74-1.96 (m, 2H; NCH_2CH_2), 2.90-3.00 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.04 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.06-3.12 (m, 2H; NCH_2CH_2 , CH_2OCH_3), 3.21-3.25 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.78$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.12$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.57 (s, 3H; SiOCH_3), 3.88-3.96 (m, 1H; NCH_2CH_2), 7.28-7.33 (ddd, $^3J_{\text{fg}} = 8.05$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.95$ Hz, $^4J_{\text{gi}} = 1.10$ Hz, 1H; CH_g), 7.36-7.41 (dd, $^3J_{\text{cd}} = 8.05$ Hz, $^3J_{\text{bc}} = 6.95$ Hz, 1H; CH_c), 7.37-7.43 (ddd, $^3J_{\text{hi}} = 8.42$ Hz, $^3J_{\text{gh}} = 6.95$ Hz, $^4J_{\text{fh}} = 1.46$ Hz, 1H; CH_h), 7.68-7.74 (m, 2H; CH_d , CH_f), 8.10-8.13 (dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.95$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.46$ Hz, 1H; CH_b), 8.16-8.19 [dd, $^3J_{\text{bc}} = 6.59$ Hz, $^4J_{\text{bd}} = 1.46$ Hz, 1H; CH_b , D_{min}], 8.57 (d,

$^3J_{\text{hi}} = 8.42 \text{ Hz}$, 1H; CH_i), 8.62 (m, 1H; CH_i , D_{min}). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.2$ (1C) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 18.6 (1C) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 18.9 (1C) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.2 (1C) (NCH_2CH_2), 30.1 (1C) (NCH_2CH_2), 48.1 (1C) (NCH_2CH_2), 51.0 (1C) (SiOCH_3), 58.6 (1C) (NCH_2CH_2), 58.9 (1C) (CH_2OCH_3), 77.4 (1C) (CH_2OCH_3), 125.8 (1C) (CH_c), 126.0 (1C) (CH_g), 126.3 (1C) (CH_h), 129.5 (1C) (CH_f oder CH_i), 129.6 (1C) (CH_f oder CH_i), 131.0 (1C) (CH_d), 133.6 (1C) (C_a), 134.5 (1C) (C_e), 136.9 (1C) (CH_b), 138.8 (1C) (C_j). $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -13.2$ (1Si) (SiOCH_3 , D_{min}), -13.1 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 69.92%, H 8.51%, N 4.08%; gefunden: C 70.0%, H 8.5%, N 4.1%. **GC/EL-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_R = 25.21 \text{ min}$): m/z (%) = 343 (1) [M^+], 298 (100) [$(M - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 229 (15) [$(M - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe}))^+$], 217 (13) [$\{\text{Si}(\text{Np})(\text{OMe})_2\}^+$], 187 (12) [$\{\text{HSi}(\text{Np})\text{OMe}\}^+$].

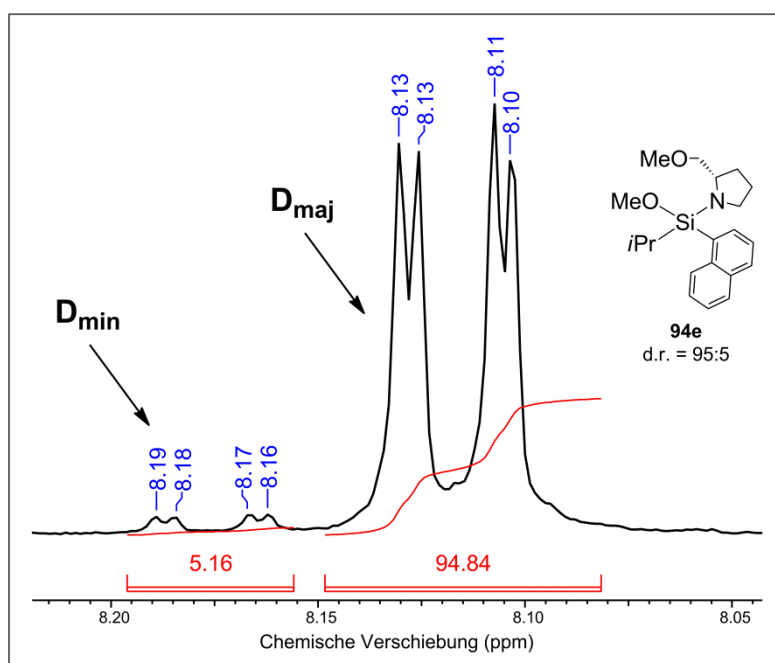
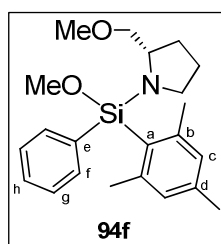


Abbildung 7.6 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (CH_b) der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von **94e**.

Mesitylmethoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]phenylsilan (94f)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (S_C)-**93** (3.0 g, 9.27 mmol), Phenyllithium (5.10 ml einer 2.0 M Lösung in Dibutylether, 10.2 mmol), Diethylether (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94f** (2.77 g, 7.50 mmol, 81%; d.r. $\geq 99:1$) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 170°C ; Druck: $8.3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) als farbloses Öl erhalten. Da in allen Fällen von Diastereomerengemischen des hier beschriebenen Typs chiraler Silane eine ausgeprägte Separation charakteristischer ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale beobachtet wurde, ließ sich für Verbindung **94f** eine stereochemische Reinheit von d.r. $\geq 99:1$ ableiten.



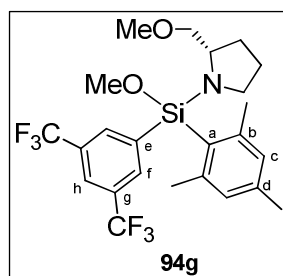
^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.57-1.65 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.68-1.75 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.80-1.90 (m, 2H; NCHCH_2), 2.14 [s, 3H, $\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 2.49 [s, 6H, $\text{C}_b(\text{CH}_3)$], 2.99 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.08-3.12 (m, 2H; NCH_2CH_2 , CH_2OCH_3), 3.19-3.21 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.80$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.97$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.20-3.25 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.46 (s, 3H; SiOCH_3), 3.81-3.85 (m, 1H; NCHCH_2), 6.81 (s, 2H; CH_c), 7.21-7.25 (m, 3H; CH_g , CH_h), 7.73-7.75 (m, 2H; CH_f). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 21.5 (1C) [$\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 25.0 (2C) [$\text{C}_b(\text{CH}_3)$], 26.5 (1C) (NCH_2CH_2), 30.2 (1C) (NCHCH_2), 48.2 (1C) (NCH_2CH_2), 51.0 (1C) (SiOCH_3), 58.4 (1C) (NCHCH_2), 58.7 (1C) (CH_2OCH_3), 77.3 (1C) (CH_2OCH_3), 128.6 (2C) (C_g), 129.6 (1C) (C_a), 130.0 (2C) (C_c), 130.0 (1C) (C_h), 135.8 (2C) (C_f), 138.2 (1C) (C_e), 139.7 (1C) (C_d), 146.2 (2C) (C_b). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -23.2 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 71.50%, H 8.45%, N 3.79%; gefunden: C 71.1%, H 8.6%, N 3.8%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_R = 26.21$ min): m/z (%) = 369 (2) [M^+], 324 (84) [$(M - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 255 (100) [$\{M - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})\}^+$]. $[\alpha]_D^{20} = -8.3$ ($c = 0.92$, CHCl_3 ; d.r. $\geq 99:1$).

[3,5-Bis(trifluoromethyl)-1-phenyl]mesityl-methoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]silan
(**94g**)

[3,5-Bis(trifluormethyl)-1-phenyl]lithium wurde über einen Brom/Lithium-Austausch hergestellt: Zu einer Lösung von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (1.12 g, 3.83 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei -70 °C unter Rühren *n*Butyllithium (1.53 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 3.83 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei -70 °C wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmt und für weitere 50 Minuten gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand erneut in Diethylether (50 ml) aufgenommen. Die tief rote Lösung wurde anschließend direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S*_C)-**93** (1.03 g, 3.19 mmol), eine frisch hergestellte Lösung von [3,5-Bis(trifluormethyl)-1-phenyl]lithium in Diethylether (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94g** (1.35 g, 2.67 mmol, 84%; d.r. = 99:1) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 195 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale [$\text{C}_b(\text{CH}_3)$] der beiden Diastereomere. D_{maj} : 2.29 ppm [s, 6H, $\text{C}_b(\text{CH}_3)$], D_{min} : 2.27 ppm [s, 6H, $\text{C}_b(\text{CH}_3)$]. Charakteristische ^1H -NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (D_{maj}) von **94g** mit aufgenommen.



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.44-1.55 (m, 2H; NCH_2CH_2), 1.57-1.73 (m, 2H; NCHCH_2), 2.06 [s, 3H, $\text{C}_d(\text{CH}_3)$, D_{\min}], 2.08 [s, 3H, $\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 2.27 [s, 6H, $\text{C}_b(\text{CH}_3)$, D_{\min}], 2.29 [s, 6H, $\text{C}_b(\text{CH}_3)$], 2.84-2.87 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.35$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 2.91-2.97 (m, 2H; CH_2OCH_3 , NCH_2CH_2), 2.98 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.04-3.10 (m, 1H; NCH_2CH_2), 3.29 (s, 3H; SiOCH_3), 3.52-3.57 (m, 1H; NCHCH_2), 6.73 (s, 2H; CH_c), 7.88 (s, 1H; CH_h), 8.35 (s, 2H; CH_f). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 21.2 (1C) [$\text{C}_d(\text{CH}_3)$], 24.6 (2C) [$\text{C}_b(\text{CH}_3)$], 26.3 (1C) (NCH_2CH_2), 29.5 (1C) (NCHCH_2), 47.1 (1C) (NCH_2CH_2), 51.0 (1C) (SiOCH_3), 58.4 (1C) (NCHCH_2), 58.7 (1C) (CH_2OCH_3), 76.8 (1C) (CH_2OCH_3), 123.2 (1C) (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.84$ Hz; C_h), 124.5 (2C) [q, $^1J_{\text{CF}} = 272.55$ Hz; $\text{C}_g(\text{CF}_3)$], 127.2 (1C) (C_a), 129.9 (2C) (C_e), 131.3 (2C) [q, $^2J_{\text{CF}} = 32.63$ Hz; $\text{C}_g(\text{CF}_3)$], 135.7 (2C) (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.84$ Hz; CH_f), 140.3 (1C) (C_d), 143.3 (1C) (C_e), 145.7 (2C) (C_b). **$^{19}\text{F-NMR}$** (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -61.6 (6F) [$\text{C}_g(\text{CF}_3)$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -26.1 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 57.02%, H 5.78%, N 2.77%; gefunden: C 57.1%, H 5.8%, N 2.7%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit 10 °C·min $^{-1}$], (70 eV, $t_R = 23.65$ min): m/z (%) = 505 (1) [M^+], 486 (3) [$(M - \text{F})^+$], 460 (100) [$(M - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 391 (28) [$(M - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe}))^+$], 209 (4) [$\{\text{Si}(\text{Mes})(\text{OMe})_2\}^+$], 119 (11) [$(\text{Mes})^+$]. $[\alpha]_D^{25} = +3.0$ ($c = 1.04$, CHCl_3 ; d.r. = 99:1).

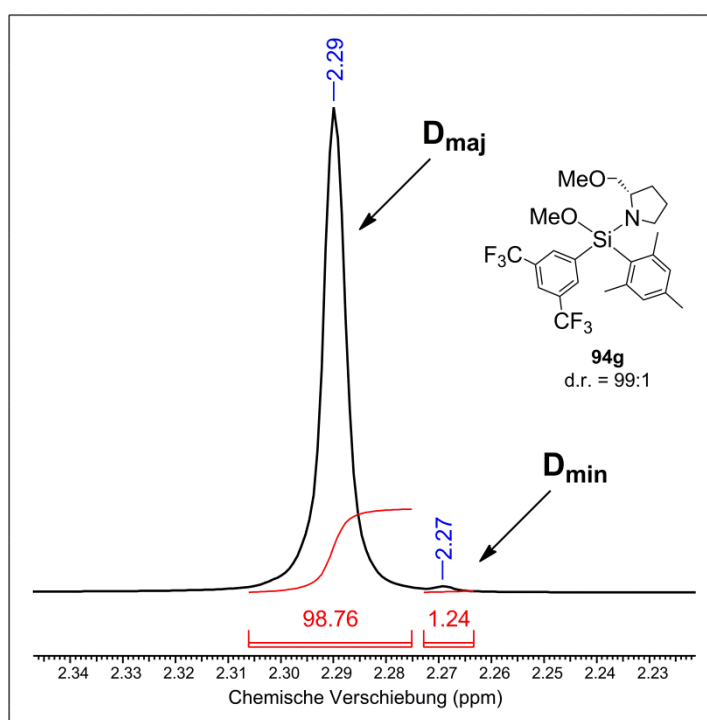
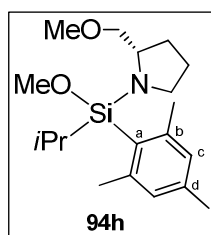


Abbildung 7.7 Basisliniengetrennte $^1\text{H-NMR}$ -Signale [$\text{C}_b(\text{CH}_3)$] der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von **94g**.

Mesitylmethoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](2-propyl)silan (94h)

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S_C*)-**93** (500 mg, 1.55 mmol), 2-Propyllithium (2.21 ml einer 0.7 M Lösung in Pentan, 1.55 mmol), Diethylether (10 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde **94h** (490 mg, 1.46 mmol, 94%; d.r. = 91:9) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 150 °C; Druck: $8.3 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ¹H-NMR-Signale [*C_b*(CH₃)] der beiden Diastereomere. *D_{maj}*: 2.56 ppm [s, 6H, *C_b*(CH₃)], *D_{min}*: 2.57 ppm [s, 6H, *C_b*(CH₃)]. Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (*D_{min}*) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (*D_{maj}*) von **94h** mit aufgenommen.



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.02 [d, ³*J_{HH}* = 6.50 Hz, 3H; CH(CH₃)₂], 1.25-1.30 [m, 3H; CH(CH₃)₂], 1.25-1.30 [m, 1H; CH(CH₃)₂], 1.52-1.90 (m, 4H; NCH₂CH₂, NCHCH₂), 2.13 [s, 3H, *C_d*(CH₃), *D_{min}*], 2.15 [s, 3H, *C_d*(CH₃)], 2.56 [s, 6H, *C_b*(CH₃)], 2.57 [s, 6H, *C_b*(CH₃), *D_{min}*], 2.96-3.05 (m, 2H; NCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 2.96-3.05 (m, 1H; NCH₂CH₂), 3.03 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.15-3.18 (dd, ²*J_{HH}* = 8.80 Hz, ³*J_{HH}* = 4.59 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.49 (s, 3H; SiOCH₃), 3.51 (s, 3H; SiOCH₃, *D_{min}*), 3.72-3.76 (m, 1H; NCHCH₂), 6.82 (s, 2H; CH_c, *D_{min}*), 6.83 (s, 2H; CH_c). **¹H¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 15.3 (1C) [CH(CH₃)₂], 15.8 (1C) [CH(CH₃)₂, *D_{min}*], 18.9 (1C) [CH(CH₃)₂], 19.0 (1C) [CH(CH₃)₂, *D_{min}*], 19.1 (1C) [CH(CH₃)₂], 19.3 (1C) [CH(CH₃)₂, *D_{min}*], 21.4 (1C) [*C_d*(CH₃)], 24.0 (2C) [*C_b*(CH₃), *D_{min}*], 24.4 (2C) [*C_b*(CH₃)], 25.7 (1C) (NCH₂CH₂), 26.3 (1C) (NCH₂CH₂, *D_{min}*), 30.1 (1C) (NCHCH₂), 30.4 (1C) (NCHCH₂, *D_{min}*), 48.2 (1C) (NCH₂CH₂), 48.8 (1C) (NCH₂CH₂, *D_{min}*), 50.3 (1C) (SiOCH₃), 50.4 (1C) (SiOCH₃, *D_{min}*), 58.5 (1C) (NCHCH₂), 58.8 (1C) (NCHCH₂ oder CH₂OCH₃, *D_{min}*), 58.8 (1C) (CH₂OCH₃), 58.9 (1C) (NCHCH₂ oder CH₂OCH₃, *D_{min}*), 77.0 (1C) (CH₂OCH₃), 77.5 (1C) (CH₂OCH₃, *D_{min}*), 130.0 (2C) (CH_c), 130.4 (1C) (*C_a*), 138.9 (1C) [*C_d*(CH₃)], 139.1 (1C) [*C_d*(CH₃), *D_{min}*], 145.6 (2C) [*C_b*(CH₃), *D_{min}*], 145.7 (2C) [*C_b*(CH₃)]. **¹H²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -12.5 (1Si) (SiOCH₃, *D_{min}*), -11.6 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₁₉H₃₃NO₂Si berechnet: C 68.01%, H 9.91%, N 4.17%; gefunden: C 68.0%, H 9.8%, N 4.1%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit 10 °C·min⁻¹, (70 eV, *t_R* = 25.21 min): *m/z* (%) = 335 (1) [*M*⁺], 290 (100) [(*M* – CH₂OMe)⁺], 221 (78) [(*M* – NC₄H₇(CH₂OMe))⁺], 209 (28) [(Si(Mes)(OMe)₂)⁺], 179 (16) [HSi(Mes)OMe]⁺, 133 (9) [Si(*i*Pr)(OMe)₂]⁺, 119 (9) [(Mes)⁺].

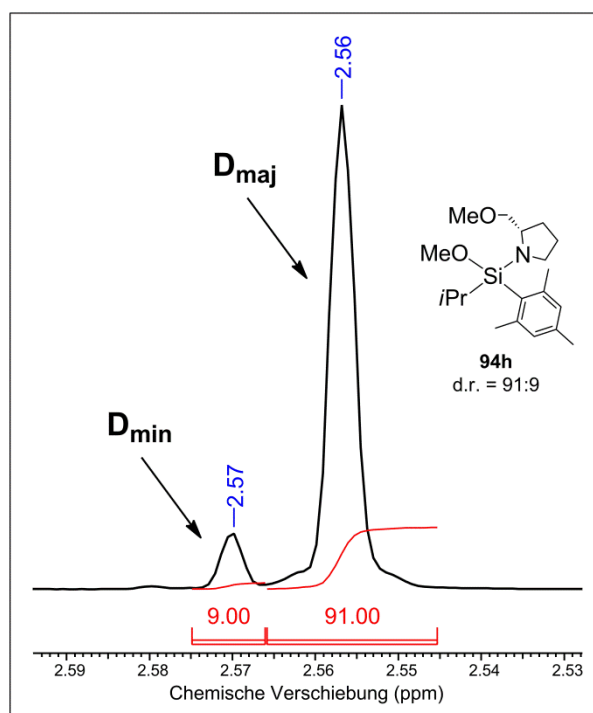


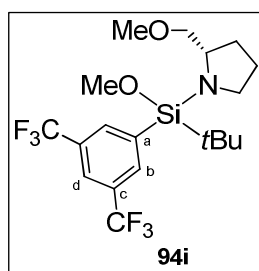
Abbildung 7.8 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale $[\text{C}_b(\text{CH}_3)]$ der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von **94h**.

tert-Butyl[3,5-bis(trifluoromethyl)-1-phenyl]methoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]-silan (**94i**)

[3,5-Bis(trifluormethyl)-1-phenyl]lithium wurde über einen Brom/Lithium-Austausch hergestellt: Zu einer Lösung von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (1.08 g, 3.70 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren *n*Butyllithium (1.48 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 3.70 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktionsmischung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für weitere 50 Minuten gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand erneut in Diethylether (50 ml) aufgenommen. Die tief rote Lösung wurde anschließend direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S*_C)-**92** (805 mg, 3.08 mmol), eine frisch hergestellte Lösung von [3,5-Bis(trifluormethyl)-1-phenyl]lithium in Diethylether (50 ml).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift (hier: Reaktionszeit 4 Tage, 50% Umsatz auf der Basis von ^1H -NMR-Spektroskopie) wurde **94i** (489 mg, 1.10 mmol, 36%; d.r. = 96:4) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: $120\text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere. D_{maj} : 3.37 ppm (s, 3H; SiOCH_3), D_{min} : 3.32 ppm (s, 3H; SiOCH_3). Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (D_{maj}) von **94i** mit aufgenommen.



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.96 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.43-1.52 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.53-1.59 (m, 1H; NCH_2CH_2), 1.60-1.66 (m, 2H; NCHCH_2), 2.83-2.86 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 2.86-2.90 (m, 1H; NCH_2CH_2), 2.97-3.05 (m, 2H; CH_2OCH_3 , NCH_2CH_2), 2.98 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.32 (s, 3H; SiOCH_3 , D_{min}), 3.37 (s, 3H; SiOCH_3), 3.59-3.63 (m, 1H; NCHCH_2), 7.86 (s, 1H; CH_d), 8.29 (s, 2H; CH_b), 8.36 (s, 2H; CH_b , D_{min}). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 19.7 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 25.6 (1C) (NCH_2CH_2), 27.4 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.6 (1C) (NCHCH_2), 47.7 (1C) (NCH_2CH_2), 51.1 (1C) (SiOCH_3), 58.5 (1C) (NCHCH_2), 58.6 (1C) (CH_2OCH_3), 76.3 (1C) (CH_2OCH_3), 123.3 (1C) (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.84$ Hz, CH_d), 124.5 (2C) [q, $^1J_{\text{CF}} = 272.55$ Hz; $\text{C}_c(\text{CF}_3)$], 131.1 (2C) [q, $^2J_{\text{CF}} = 32.63$ Hz; $\text{C}_c(\text{CF}_3)$], 135.7 (2C) (bq, CH_b), 140.0 (1C) (C_a). **$^{19}\text{F-NMR}$** (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -61.7 (6F) [$\text{C}_c(\text{CF}_3)$, D_{min}], -61.6 (6F) [$\text{C}_c(\text{CF}_3)$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -17.6 (1Si) (SiOCH_3). **CHN-Analyse**: $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{NO}_2\text{Si}$ berechnet: C 51.46%, H 6.14%, N 3.16%; gefunden: C 51.4%, H 6.2%, N 2.9%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 280 °C (20 min) mit $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_R = 18.90$ min): m/z (%) = 442 (1) [$(M - \text{H})^+$], 424 (4) [$(M - \text{F})^+$], 398 (100) [$(M - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 386 (12) [$(M - t\text{Bu})^+$], 273 (10) [$\{\text{HSi}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Ph}\}\text{OMe}\}^+$].

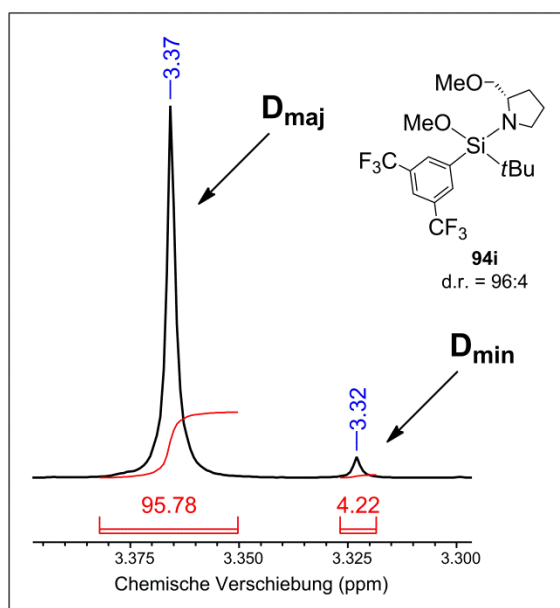
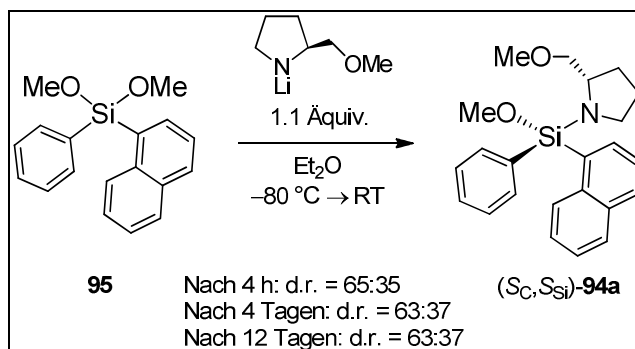


Abbildung 7.9 Basisliniengetrennte $^1\text{H-NMR}$ -Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von **94i**.

7.3.6 Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität



*n*Butyllithium (276 µl einer 2.5 M Lösung in Hexan, 691 µmol) wurde bei –50 °C unter Rühren zu einer Lösung von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (80 mg, 691 µmol) in Diethylether (8 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde **95** (185 mg, 628 µmol) bei –80 °C zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Tage gerührt. Nach 4 h, 4 Tagen und 12 Tagen wurde jeweils eine kleine Menge (0.5 ml) der Reaktionsmischung von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand in [D₆]-Benzol gelöst und einer ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ¹H-NMR-Signale (CH_i) der beiden Diastereomere entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise [Kap. 7.3.5, Synthese I für (S_C, S_{Si})-**94a**].

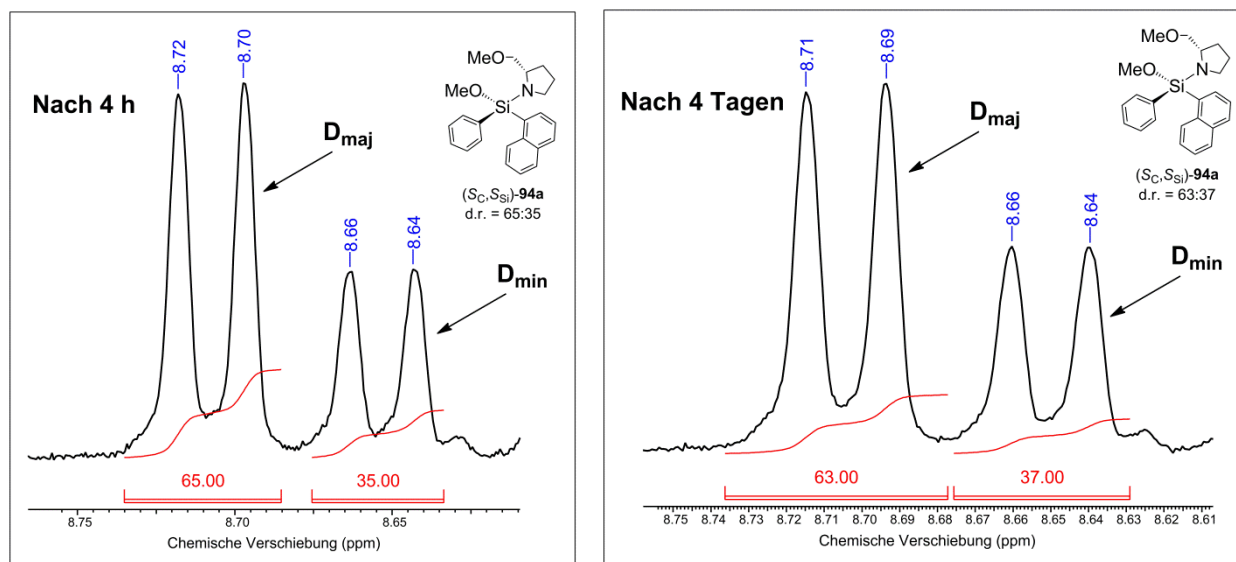
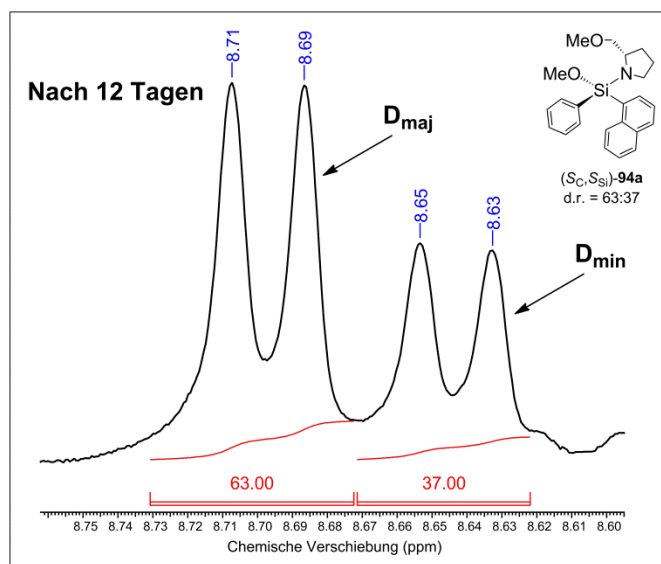


Abbildung 7.10 ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Diastereomerenreinheit des Rohproduktes nach 4 h, 4 Tagen und 12 Tagen (Fortsetzung auf der nächsten Seite).

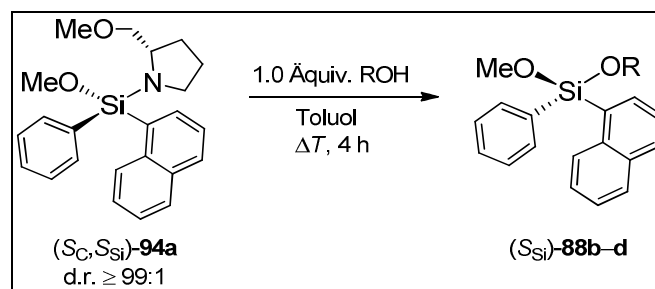


Fortsetzung **Abbildung 7.10**

7.3.7 SiNR₂/SiOR-Transformationen

7.3.7.1 Synthese der enantiomerenangereicherten siliciumstereogenen Methoxy-siloxane **88b–d**

Allgemeine Vorschrift für die stereospezifischen Transformationen



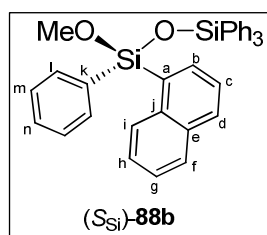
Eine Lösung von (*S_C*,*S_{Si}*)-**94a** (1.0 Äquiv.; d.r. ≥ 99:1) und des entsprechenden Alkohols oder Silanols (1.0 Äquiv.) in Toluol (10 ml) wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

(*S_{Si}*)-1-Methoxy-1,1-(1-naphthyl)phenyl-3,3,3-triphenyldisiloxan [(*S_{Si}*)-**88b**]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S_C*,*S_{Si}*)-**94a** (204 mg, 540 μmol, d.r. ≥ 99:1), Triphenylsilanol (149 mg, 540 μmol).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (*S_{Si}*)-**88b** als Feststoff (e.r. = 95:5) erhalten. Das Rohprodukt wurde aus Pentan/Diethylether (1:1) umkristallisiert, um das Racemat (siehe

unten) vom Enantiomerenüberschuss zu trennen. Der Rückstand nach Umkristallisation wurde mit einer stereochemischen Reinheit von e.r. = 99:1 erhalten. Der hoch enantiomerenangereicherte Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt [R_f = 0.58, Pentan/Diethylether (10:1)]. (*S_{Si}*)-**88b** (247 mg, 458 μ mol, 85%; e.r. = 99:1) wurde als zähes Öl erhalten. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S_{Si}*)-**88b** erfolgte rückwirkend auf Grundlage der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*S_{Si}*)-**88e**·MeI·THF (Kap. 7.3.7.2 und Kap. 7.4.4). Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase. Selbst nach einjähriger Lagerung an Raumtemperatur wurde für (*S_{Si}*)-**88b** kein Verlust der optischen Reinheit beobachtet.



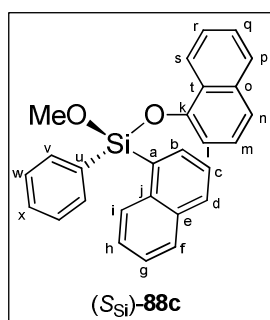
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.42 (s, 3H; SiOCH₃), 7.02-7.14 [m, 14H; CH_g, CH_h, CH_m, CH_n; SiPh₃, SiPh(OCH₃)], 7.22-7.24 (dd, ³*J*_{cd} = 8.03 Hz, ³*J*_{bc} = 6.88 Hz, 1H; CH_c), 7.59 (d, ³*J*_{fg} = 8.03 Hz, 1H; CH_f), 7.66-7.68 (m, 1H; CH_d), 7.75-7.77 [m, 8H; CH_i; SiPh₃, SiPh(OCH₃)], 8.23-8.25 (dd, ³*J*_{bc} = 6.88 Hz, ⁴*J*_{bd} = 1.15 Hz, 1H; CH_b), 8.52 (d, ³*J*_{hi} = 8.03 Hz, 1H; CH_i). **¹H**¹³**C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 51.3 (1C) (SiOCH₃), 125.7 (1C) (CH_c), 126.2 (1C) (CH_g), 126.9 (1C) (CH_h), 128.5 (6C) (CH_m; SiPh₃), 128.6 (2C) [CH_m; SiPh(OCH₃)], 129.4 (1C) (CH_f oder CH_i), 129.5 (2C) (CH_f oder CH_i), 130.6 (3C) (CH_n; SiPh₃), 130.8 (1C) [CH_n; SiPh(OCH₃)], 131.9 (1C) (CH_d), 132.4 (1C) (C_a), 134.3 (1C) (C_e), 135.3 (2C) [CH_i; SiPh(OCH₃)], 135.6 (1C) [C_k; SiPh(OCH₃)], 136.0 (6C) (CH_i; SiPh₃), 136.1 (3C) (C_k; SiPh₃), 136.9 (2C) (CH_b), 137.9 (1C) (C_j). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -34.5 (1Si) (SiOCH₃), -17.7 (1Si) (SiPh₃). **CHN-Analyse**: C₃₅H₃₀O₂Si₂ berechnet: C 78.02%, H 5.61%; gefunden: C 77.8%, H 5.4%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (15 min) mit 40 °C·min⁻¹, (70 eV, *t_R* = 18.73 min): *m/z* (%) = 538 (85) [*M*⁺], 461 (28) [(*M* – Ph)⁺], 411 (23) [(*M* – Np)⁺], 275 (10) [(*M* – OSiPh₃)⁺]. [α]_D²⁰ = +6.5 (*c* = 1.36, CHCl₃; e.r. = 99:1). **HPLC** [Daicel IC Säule, *n*Heptan/2-Propanol (99.5:0.5), 0.5 ml·min⁻¹, 20 °C]: *t_R* = 7.65 min [(*R_{Si}*)-**88b**], *t_R* = 8.23 min [(*S_{Si}*)-**88b**].

Synthese von (*rac*)-88b: Eine Lösung von (*rac*)-**87a** (1.0 Äquiv., 500 mg, 1.50 mmol) und Triphenylsilanol (1.0 Äquiv., 415 mg, 1.50 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde für 20 h an Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. (*rac*)-**88b** (320 mg, 594 μ mol, 40%, Smp.: 138 °C) wurde nach Kristallisation aus Diethylether bei 0 °C über Nacht in Form von farblosen Kristallen erhalten. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*rac*)-**88b** finden sich in Kapitel 7.4.2. Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits für (*S_{Si}*)-**88b** angegebenen (siehe oben).

(S_{Si})-Methoxy(1-naphthoxy)(1-naphthyl)phenylsilan [(S_{Si})-88c]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (*S_{C,S_{Si}}*)-**94a** (867 mg, 2.30 mmol; d.r. \geq 99:1), 1-Naphthol (332 mg, 2.30 mmol).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (*S_{Si}*)-**88c** (861 mg, 2.12 mmol, 92%; e.r. = 95:5) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 260 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als leicht gelbes Harz erhalten. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S_{Si}*)-**88c** erfolgte rückwirkend auf Grundlage der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*S_{Si}*)-**88e**·MeI·THF (Kap. 7.3.7.2 und Kap. 7.4.4). Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase.



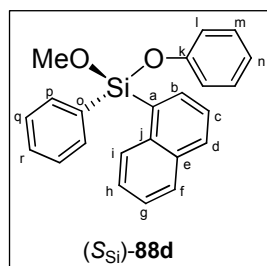
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.50 (s, 3H; SiOCH₃), 6.96-6.99 (dd, $^3J_{mn}$ = 8.03 Hz, $^3J_{lm}$ = 7.65 Hz, 1H; CH_m), 7.07-7.11 (m, 3H; CH_w, CH_x), 7.13-7.16 (ddd, $^3J_{fg}$ = 8.41 Hz, $^3J_{gh}$ = 6.88 Hz, $^4J_{gi}$ = 1.53 Hz, 1H; CH_g), 7.16-7.19 (ddd, $^3J_{hi}$ = 8.41 Hz, $^3J_{gh}$ = 6.88 Hz, $^4J_{fh}$ = 1.53 Hz, 1H; CH_h), 7.21-7.23 (dd, $^3J_{lm}$ = 7.65 Hz, $^4J_{ln}$ = 1.15 Hz, 1H; CH_l), 7.24-7.28 (m, 2H; CH_n, CH_q), 7.29-7.32 (dd, $^3J_{cd}$ = 8.03 Hz, $^3J_{bc}$ = 6.88 Hz, 1H; CH_c), 7.34-7.37 (ddd, 3J = 8.41 Hz, 3J = 6.88 Hz, 4J = 1.15 Hz, 1H; CH_r), 7.57-7.60 (m, 2H; CH_f, CH_p), 7.70 (d, $^3J_{cd}$ = 8.03 Hz, 1H; CH_d), 7.92-7.94 (m, 2H; CH_v), 8.43-8.45 (dd, $^3J_{bc}$ = 6.88 Hz, $^4J_{bd}$ = 1.15 Hz, 1H; CH_b), 8.65-8.67 (m, 1H; CH_i), 8.74 (d, 3J = 8.41 Hz, 1H; CH_s). **¹H/¹³C-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 51.6 (1C) (SiOCH₃), 113.8 (1C) (CH_l), 122.5 (1C) (CH_n), 123.2 (1C) (CH_s), 125.8 (1C) (CH_c), 126.1 (1C) (CH_r), 126.5 (1C) (CH_g), 126.7 (1C) (CH_m), 126.9 (1C) (CH_q), 127.3 (1C) (CH_h), 128.4 (1C) (C_l), 128.5 (1C) (CH_p), 128.8 (2C) (CH_w), 129.1 (1C) (CH_i), 129.6 (1C) (CH_f), 130.8 (1C) (C_a), 131.3 (1C) (CH_x), 132.4 (1C) (CH_d), 133.7 (1C) (C_u), 134.4 (1C) (C_e), 135.4 (2C) (CH_v), 136.0 (1C) (C_o), 137.1 (1C) (CH_b), 138.0 (1C) (C_j), 151.3 (1C) (C_k). **¹H/²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -30.3 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₂₇H₂₂O₂Si berechnet: C 79.77%, H 5.45%; gefunden: C 79.9%, H 5.6%. **GC/EI-MS** [50 °C (5 min) – 290 °C (10 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 36.04 min): m/z (%) = 406 (99) [M^+], 263 (100) [(M – ONp)⁺], 233 (30) [{HSi(Np)Ph}⁺]. $[\alpha]_D^{20}$ = -35.5 (c = 1.01, CHCl₃; e.r. = 95:5). **HPLC** (Daicel OD-H Säule, *n*Heptan/2-Propanol = 99.9:0.1, 0.5 ml·min⁻¹, 25°C): t_R = 38.91 min [(*R_{Si}*)-**88c**], t_R = 40.57 min [(*S_{Si}*)-**88c**].

Synthese von (*rac*)-88c: Eine Lösung von (*rac*)-**87a** (1.0 Äquiv., 1.10 g, 3.30 mmol) und 1-Naphthol (1.0 Äquiv., 476 mg, 3.30 mmol) in Toluol (10 ml) wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. (*rac*)-**88c** (842 mg, 2.07 mmol, 63%) wurde nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 260 °C; Druck: $4.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) als leicht gelbes Harz erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits für (*S_{Si}*)-**88c** angegebenen (siehe oben).

(S_{Si})-Methoxy(1-naphthyl)(phenoxy)phenylsilan [(S_{Si})-88d]

Eingesetzte Reagenzien und Mengen: (S_C,S_{Si})-**94a** (763 mg, 2.02 mmol; d.r. ≥ 99:1), Phenol (190 mg, 2.02 mmol).

In Anlehnung an die allgemeine Vorschrift wurde (S_{Si})-**88d** (604 mg, 1.69 mmol, 84%; e.r. = 97:3) nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 215 °C; Druck: 4.8·10⁻¹ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (S_{Si})-**88d** erfolgte rückwirkend auf Grundlage der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (S_{Si})-**88e**·MeI·THF (Kap. 7.3.7.2 und Kap. 7.4.4). Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase.



¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.50 (s, 3H; SiOCH₃), 6.73-6.76 (m, 1H; CH_n), 6.96-6.99 (m, 2H; CH_m), 7.08-7.21 (m, 7H; CH_g, CH_h, CH_i, CH_q, CH_r), 7.30-7.33 (dd, ³J_{cd} = 8.03 Hz, ³J_{bc} = 6.88 Hz, 1H; CH_c), 7.59-7.60 (m, 1H; CH_f), 7.70 (m, 1H; CH_d), 7.84-7.86 (m, 2H; CH_p), 8.36-8.37 (dd, ³J_{bc} = 6.88 Hz, ⁴J_{bd} = 1.15 Hz, 1H; CH_b), 8.58 (d, ³J_{hi} = 8.03 Hz, 1H; CH_i). **¹H**¹³**C-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 51.5 (1C) (SiOCH₃), 120.5

(2C) (CH_i), 122.6 (1C) (CH_n), 125.8 (1C) (CH_c), 126.4 (1C) (CH_g), 127.2 (1C) (CH_h), 128.7 (2C) (CH_q), 129.1 (1C) (CH_i), 129.6 (1C) (CH_f), 130.2 (1C) (CH_r), 130.7 (1C) (C_a), 131.2 (1C) (CH_d), 132.3 (2C) (CH_m), 133.4 (1C) (C_o), 134.3 (1C) (C_e), 135.5 (2C) (CH_p), 137.2 (1C) (CH_b), 138.0 (1C) (C_j), 155.3 (1C) (C_k). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -31.1 (1Si) (SiOCH₃).

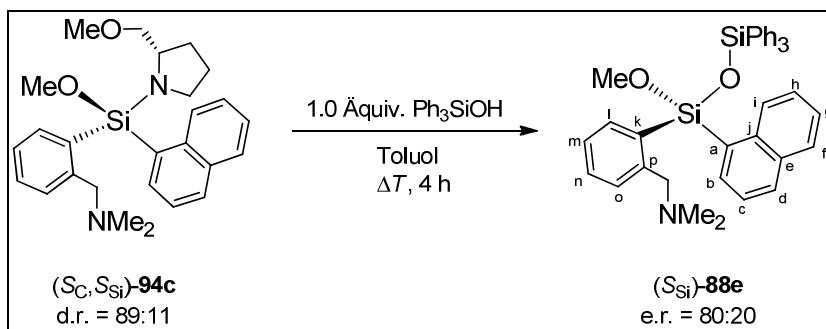
CHN-Analyse: C₂₃H₂₀O₂Si berechnet: C 77.49%, H 5.65%; gefunden: C 77.5%, H 5.9%.

GC/EI-MS [50 °C (5 min) – 290 °C (10 min) mit 10 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 29.42 min): m/z (%) = 356 (100) [M⁺], 279 (10) [(M – Ph)⁺], 263 (88) [(M – OPh)⁺], 233 (25) [{HSi(Np)Ph}⁺]. **[α]_D²⁰** = -4.1 (c = 1.13, CHCl₃; e.r. = 97:3). **HPLC** (Daicel IC Säule, nHeptan/2-Propanol = 99.8:0.2, 0.5 ml·min⁻¹, 20 °C): t_R = 11.59 min [(R_{Si})-**11c**], t_R = 13.91 min [(S_{Si})-**11c**].

Synthese von (rac)-88d: Eine Lösung von (rac)-**87a** (1.0 Äquiv., 980 mg, 2.94 mmol) und Phenol (1.0 Äquiv., 277 mg, 2.94 mmol) in Toluol (10 ml) wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. (rac)-**88d** (439 mg, 1.23 mmol, 42%) wurde nach Kugelrohrdestillation (Temperatur: 215 °C; Druck: 4.8·10⁻¹ mbar) als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits für (S_{Si})-**88d** angegebenen (siehe oben).

7.3.7.2 Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der stereospezifischen SiNR₂/SiOR-Transformationen

Synthese von (*S*_{Si})-Methoxy[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-1-phenyl](1-naphthyl)(triphenylsiloxy)silan [(*S*_{Si})-**88e**]



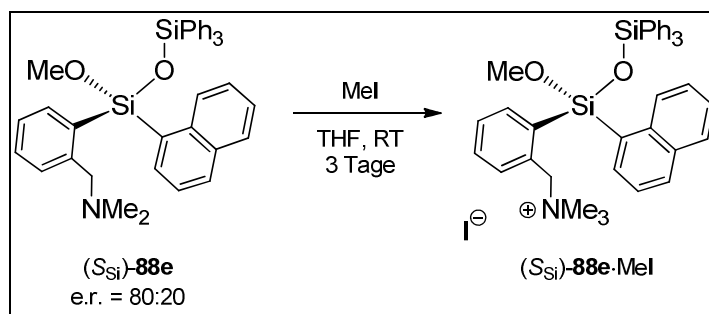
Eine Lösung von (*S*_C,*S*_{Si})-**94c** (1.0 Äquiv., 1.29 g, 2.97 mmol; d.r. = 89:11) und Triphenylsilanol (1.0 Äquiv., 821 mg, 2.97 mmol) in Toluol (10 ml) wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden 233 mg des Rohproduktes durch Säulenchromatographie gereinigt [*R*_f = 0.59, Pentan/Diethylether/Triethylamin (20:1:1)]. (*S*_{Si})-**88e** (180 mg, 302 μmol, 96% in Bezug auf die theoretische Gesamtausbeute; e.r. = 80:20) wurde als zähes Öl erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S*_{Si})-**88e** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF bestimmt (siehe unten und Kap. 7.4.4). Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.62 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.27 + 3.43 [AB-System, ²*J*_{AB} = 13.54 Hz, 2H; CH₂N(CH₃)₂], 3.38 (s, 3H; SiOCH₃), 7.03-7.26 [m, 14H; CH_c, CH_g, CH_h, CH_m, CH_n; SiAr(OCH₃), SiPh₃], 7.40-7.43 (m, 1H; CH_o), 7.56-7.59 (m, 1H; CH_f), 7.63 (d, ³*J*_{cd} = 8.05 Hz, 1H; CH_d), 7.73-7.76 [m, 6H; CH_i; SiPh₃], 8.14-8.17 (dd, ³*J*_{bc} = 6.59 Hz, ⁴*J*_{bd} = 1.10 Hz, 1H; CH_b), 8.37-8.40 (m, 1H; CH_l), 8.47-8.50 (m, 1H; CH_i). **¹H**¹³**C-NMR** (150.8 MHz, C₆D₆): δ = 45.2 (2C) [N(CH₃)₂], 51.3 (1C) (SiOCH₃), 64.5 (1C) [CH₂N(CH₃)₂], 125.5 (1C) (CH_e), 126.0 (1C) (CH_g), 126.5 (1C) (CH_h), 127.3 (1C) [CH_m; SiAr(OCH₃)], 128.5 (6C) (CH_m; SiPh₃), 129.2 (1C) (CH_f oder CH_i), 129.4 (2C) (CH_f oder CH_i), 130.4 (3C) (CH_n; SiPh₃), 130.5 (1C) [CH_o; SiAr(OCH₃)], 130.9 (1C) [CH_n; SiAr(OCH₃)], 131.0 (1C) (CH_d), 134.0 (1C) (C_e), 134.8 (1C) [C_a oder C_k; SiAr(OCH₃)], 135.0 (1C) [C_a oder C_k; SiAr(OCH₃)], 135.3 (1C) [CH_b oder CH_i; SiAr(OCH₃)], 136.1 (6C) (CH_i; SiPh₃), 136.4 (3C) (C_k; SiPh₃), 137.4 (1C) (C_j), 137.6 (2C) [CH_b oder CH_i; SiAr(OCH₃)], 147.5 (1C) (C_p). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -37.3 (1Si) (SiOCH₃), -18.5 (1Si) (SiPh₃). **CHN-Analyse**: C₃₈H₃₇NO₂Si₂ berechnet: C 76.59%, H 6.26%, N 2.35%; gefunden: C 76.3%, H 6.7%, N 2.5%. **ESI(+)****MS** (240 °C, 4.5 kV): *m/z* (%) = 596.2 (100) [(*M* + H)⁺]. [*α*]_D²⁰ = +4.7 (*c* = 2.20, CHCl₃; e.r. = 80:20). **HPLC**

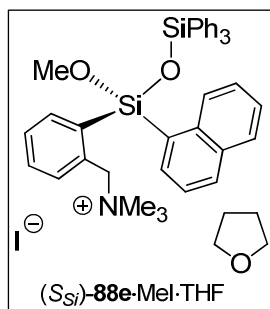
[Daicel OD-H Säule, *n*Heptan/2-Propanol (99.9:0.1), 0.2 ml·min⁻¹, 35 °C]: $t_R = 42.02$ min [(*S*_{Si})-**88e**], $t_R = 45.46$ min [(*R*_{Si})-**88e**].

Synthese von (rac)-88e: Eine Lösung von (rac)-87b (1.0 Äquiv., 1.0 g, 2.56 mmol) und Triphenylsilanol (1.0 Äquiv., 708 mg, 2.56 mmol) in Toluol (10 ml) wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurden 116 mg des Rohproduktes durch Säulenchromatographie gereinigt [R_f = 0.59, Pentan/Diethylether/Triethylamin (20:1:1)]. (rac)-88e (74 mg, 126 μ mol, 80% in Bezug auf die theoretische Gesamtausbeute) wurde als zähes Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits für (S_{Si})-88e angegebenen (siehe oben).

Synthese von (S_{Si})-Methoxy[2-(N,N,N-trimethylammoniummethyl)-1-phenyl](1-naphthyl)-(triphenylsiloxy)silan Iodid [(S_{Si})-88e-MeI]



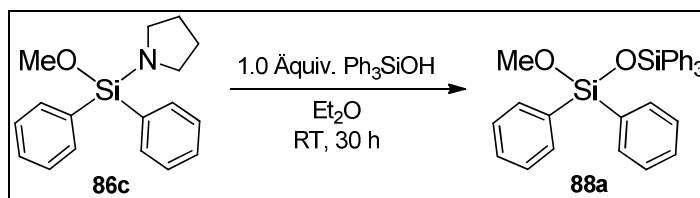
Methyliodid (186 mg, 81.9 μl , 1.31 mmol) wurde an Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von (*S*_{Si})-**88e** (520 mg, 873 μmol ; e.r. = 80:20) in Tetrahydrofuran (7 ml) gegeben. Nach 3 Tagen wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (Rohprodukt: 598 mg, ca. 810 μmol , ca. 93%; e.r. = 80:20). 356 mg (ca. 483 μmol) des Rohproduktes wurden aus Tetrahydrofuran (11 ml)/Diethylether (3 ml) umkristallisiert. Während des langsamen Abkühlens der Lösung auf Raumtemperatur bildeten sich über Nacht Kristalle von (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF (215 mg, 265 μmol , 55%). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der leicht gelben Nadeln erlaubte eine Zuordnung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum von (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF finden sich in Kapitel 7.4.4. Der optische Drehwert $\{[\alpha]_{\text{D}}^{20}\}$ der kristallinen Probe betrug -2.0 ($c = 1.20$, CDCl_3). Der optische Drehwert des Rückstands der Mutterlauge zeigte dieselbe Drehrichtung des polarisierten Lichtes. 146 mg (180 μmol) des kristallinen Materials wurden erneut umkristallisiert (Ausbeute: 131 mg, 162 μmol , 90 %). Der optische Drehwert des kristallinen Produktes nach dieser zweiten Umkristallisation blieb nahezu unverändert $\{[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.9$ ($c = 1.21$, CDCl_3) $\}$.



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.84-1.87 (m, 4H; OCH₂CH₂, THF), 3.12 [s, 9H; N(CH₃)₃], 3.49 (s, 3H; SiOCH₃), 3.74-3.77 (m, 4H; OCH₂CH₂, THF), 4.36 + 4.53 [AB-System, ²*J*_{AB} = 12.80 Hz, 2H; CH₂N(CH₃)₃], 7.28-7.30 (m, 1H; CH_{ar}), 7.32-7.37 (m, 7H; CH_{ar}), 7.44-7.51 (m, 11H; CH_{ar}), 7.53-7.55 (m, 1H; CH_{ar}), 7.60-7.62 (m, 2H; CH_{ar}), 7.85-7.90 (m, 2H; CH_{ar}), 8.00-8.02 (m, 2H; CH_{ar}). **¹H**¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 25.6 (2C) (OCH₂CH₂, THF), 51.3 (1C) (SiOCH₃), 53.2 (3C) [N(CH₃)₃], 67.9 (2C) (OCH₂CH₂, THF), 68.9 (1C) [CH₂N(CH₃)₃], 125.1 (1C) (CH_{ar}), 126.1 (1C) (CH_{ar}), 127.0 (1C) (CH_{ar}), 127.1 (1C) (CH_{ar}), 128.1 (6C) (CH_{ar}), 129.2 (1C) (CH_{ar}), 129.5 (1C) (C_{ar}), 130.1 (1C) (CH_{ar}), 130.5 (3C) (CH_{ar}), 131.1 (1C) (CH_{ar}), 132.2 (1C) (CH_{ar}), 132.3 (1C) (C_{ar}), 133.3 (1C) (C_{ar}), 133.8 (1C) (CH_{ar}), 134.1 (3C) (C_{ar}), 135.0 (6C) (CH_{ar}), 136.3 (1C) (CH_{ar}), 136.4 (1C) (C_{ar}), 137.6 (1C) (CH_{ar}), 138.4 (1C) (C_{ar}). **¹H**²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -35.3 (1Si) (SiOCH₃), -17.4 (1Si) (SiPh₃). **ESI(+)**MS of (*S_{Si}*)-**88e**·MeI (230 °C, 4.5 kV): *m/z* (%) = 610.2 (100) [(*M* - I)⁺]. [α]_D²⁰ = -2.0 (*c* = 1.20, CDCl₃). **Smp.** von (*S_{Si}*)-**88e**·MeI: ca. 90 °C (Zersetzung).

7.3.7.3 Synthese eines achiralen (**88a**) und eines aminomethylfunktionalisierten racemischen Methoxysiloxans [(*rac*)-**88f**]

1-Methoxy-1,1,3,3,3-pentaphenyldisiloxan (**88a**)

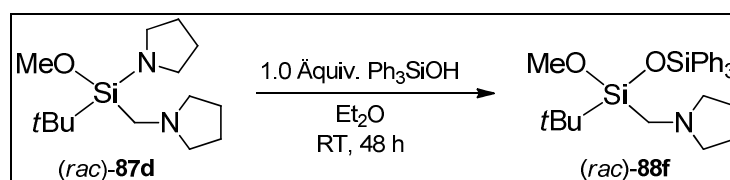


Eine Lösung von **86c** (1.0 Äquiv., 530 mg, 1.87 mmol) und Triphenylsilanol (1.0 Äquiv., 517 mg, 1.87 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde für 30 h an Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde **88a** (904 mg, 1.85 mmol, 99%) in spektroskopisch reiner Form erhalten. Nach Umkristallisation aus Pentan/Diethylether (2:1) bildeten sich über Nacht bei 0 °C farblose Kristalle. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **88a** finden sich in Kapitel 7.4.2.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.38 (s, 3H; SiOCH₃), 7.06-7.15 (m, 15H; CH_{meta}, CH_{para}), 7.73-7.78 (m, 10H; CH_{ortho}). **¹H**¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 51.3 (1C) (SiOCH₃), 128.5 (4C) (CH_{meta}), 128.6 (6C) (CH_{meta}), 130.6 (3C) (CH_{para}), 130.8 (2C) (CH_{para}), 134.7 (2C) (C_{ipso}), 135.5 (4C) (CH_{ortho}), 135.9 (6C) (CH_{ortho}), 136.2 (3C) (C-i). **¹H**²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -36.0 (1Si) [SiPh₂(OCH₃)], -17.9 (1Si) (SiPh₃). **CHN-Analyse:** C₃₁H₂₈O₂Si₂ berechnet:

C 76.18%, H 5.77%; gefunden: C 75.9%, H 5.8%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 11.71 min): m/z (%) = 488 (4) [M^+], 411 (100) [$(M - \text{Ph})^+$], 334 (10) [$(M - 2\text{Ph})^+$], 319 (9) [$\{M - (2\text{Ph} + \text{Me})\}^+$], 303 (66) [$\{M - (2\text{Ph} + \text{OMe})\}^+$], 257 (20) [$(M - 3\text{Ph})^+$]. **Smp.:** 95 °C.

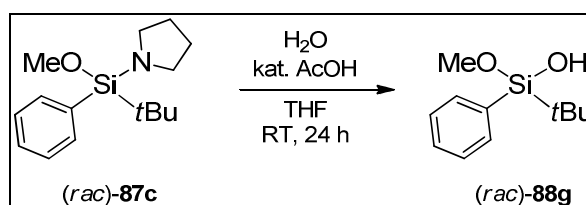
(*rac*)-1-*tert*-Butyl-1-methoxy-1-(pyrrolidinomethyl)-3,3,3-triphenyldisiloxan [(*rac*)-**88f**]



Eine Lösung von (*rac*)-**87d** (1.0 Äquiv., 500 mg, 1.85 mmol) und Triphenylsilanol (1.0 Äquiv., 511 mg, 1.85 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde für 48 h an Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde (*rac*)-**88f** (859 mg, 1.81 mmol, 98%) in spektroskopisch reiner Form erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.16 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.52-1.57 (m, 4H; SiCH₂NCH₂CH₂), 2.13 + 2.23 [AB-System, ² J_{AB} = 14.81 Hz, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂], 2.38-2.43 (m, 4H; SiCH₂NCH₂CH₂), 3.38 (s, 3H; SiOCH₃), 7.19-7.23 (m, 9H; CH_{meta}, CH_{para}), 7.82-7.87 (m, 6H; CH_{ortho}). **¹H**¹³**C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 19.8 (1C) [C(CH₃)₃], 24.7 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 26.9 (3C) [C(CH₃)₃], 42.4 (1C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 51.3 (1C) (SiOCH₃), 58.5 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 128.5 (6C) (CH_{meta}), 130.6 (3C) (CH_{para}), 136.1 (6C) (CH_{ortho}), 136.7 (3C) (C_{ipso}). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -19.6 (1Si) (SiOCH₃), -18.8 (1Si) (SiPh₃).

7.3.7.4 Synthese des racemischen siliciumstereogenen Methoxysilanol (*rac*)-*tert*-Butyl-methoxyphenylsilanol [(*rac*)-**88g**]

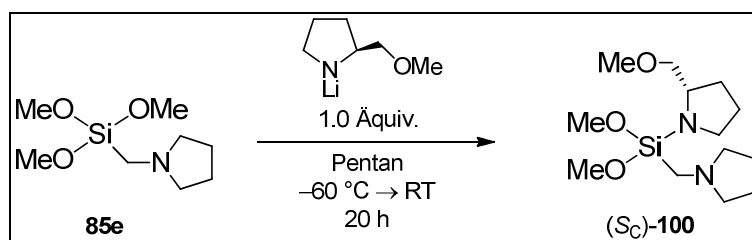


Eine Lösung von (*rac*)-**87c** (1.32 g, 5.01 mmol), Wasser (1 ml) und wenigen Tropfen Essigsäure in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde an Raumtemperatur für 24 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser (10 ml) wurde die wässrige Phase von der organischen getrennt und mit Diethylether extrahiert (3 × 5 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. (*rac*)-**88g** (589 mg, 2.80 mmol, 56%) wurde in spektroskopisch reiner Form erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.06 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.81 (brs, 1H; SiOH), 3.37 (s, 3H; SiOCH_3), 7.21-7.23 (m, 3H; CH_{meta} , CH_{para}), 7.67-7.70 (m, 2H; CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 18.9 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 26.5 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.9 (1C) (SiOCH_3), 128.4 (2C) (CH_{meta}), 130.6 (1C) (CH_{para}), 133.6 (1C) (C_{ipso}), 135.8 (2C) (CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -17.9 (1Si) (SiOH). **CHN-Analyse**: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ berechnet: C 62.81%, H 8.63%; gefunden: C 63.2%, H 8.6%. **GC/EI-MS** [50 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹, (70 eV, t_{R} = 4.76 min): m/z (%) = 210 (3) [M^+], 153 (100) [$(\text{M} - t\text{Bu})^+$], 137 (3) [$(\text{HSiPhOMe})^+$], 123 (30) [$(\text{HSiPhOH})^+$].

7.3.8 Synthese von Dimethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidiny](pyrrolidinomethyl)silan [(*S_C*)-100]



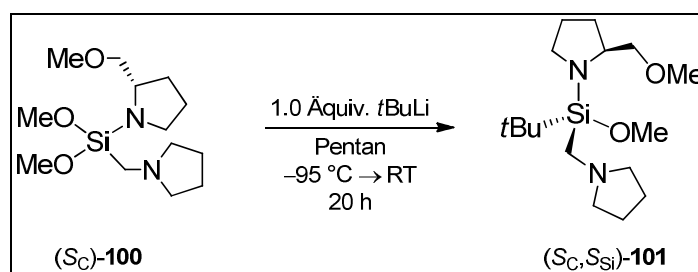
*n*Butyllithium (1.0 Äquiv., 16.6 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 41.4 mmol) wurde bei -40 °C unter Rühren zu einer Lösung von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (1.0 Äquiv., 4.77 g, 41.4 mmol) in Pentan (100 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde bei -60 °C **85e** (1.0 Äquiv., 8.51 g, 41.4 mmol) zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. (*S_C*)-**100** (10.6 g, 36.7 mmol, 89%) wurde nach fraktionierter Destillation (Sdp.: 125 °C / 7.0·10⁻¹ mbar) als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.53-1.83 (m, 8H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$, SiNCHCH_2 , $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 2.19 + 2.24 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.72 Hz, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$], 2.50-2.52 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 3.01-3.05 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.06-3.09 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 8.80 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.03 Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.17 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.23-3.27 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.33-3.36 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 8.80 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.35 Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.50 [s, 3H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.51 [s, 3H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 3.84-3.88 (m, 1H; SiNCHCH_2). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 24.9 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 26.4 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 30.3 (1C) (SiNCHCH_2), 41.6 (1C)

(SiCH₂NCH₂CH₂), 46.8 (1C) (SiNCH₂CH₂), 50.5 (2C) [Si(OCH₃)₂], 57.7 (1C) (SiNCHCH₂), 58.4 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 59.0 (1C) (CH₂OCH₃), 77.7 (1C) (CH₂OCH₃). ¹H} ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -37.6 (1Si) [Si(OCH₃)₂]. ESI(+)MS (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 289.1 (100) [(M + H)⁺]. [α]_D²⁵ = -7.5 (c = 2.72, CDCl₃).

7.3.9 Synthese der aminomethylfunktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Silane (S_C,S_{Si})-**101** und (S_C,R_{Si})-**102**

(S_{Si})-*tert*-Butylmethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl](pyrrolidinomethyl)silan [(S_C,S_{Si})-**101**]

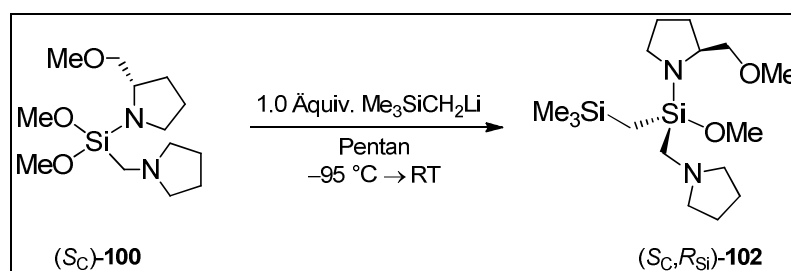


tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 5.36 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 10.2 mmol) wurde bei -95 °C unter Rühren zu einer Lösung von (S_C)-**100** (1.0 Äquiv., 2.94 g, 10.2 mmol) in Pentan (100 ml) gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 150 °C; Druck: 4.8·10⁻¹ mbar). (S_C,S_{Si})-**7** (2.55 g, 8.11 mmol, 80%; d.r. ≥ 99:1) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (S_C,S_{Si})-**101** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids (S_C,S_{Si})-**101**·MeI bestimmt (Kap. 7.3.11 und Kap. 7.4.5). Die stereochemische Homogenität von (S_C,S_{Si})-**101** aus der substratkontrollierten Synthese konnte bestätigt werden, indem (S_C,S_{Si})-**101** auch über eine reagenzkontrollierte Route durch Reaktion von prochiralem *tert*-Butyldimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan (**112**) mit lithiiertem (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) dargestellt wurde. Diese Synthese, welche mit einer deutlich geringeren stereochemischen Kontrolle verlief, erlaubte schließlich auch die Identifizierung des S_C,R_{Si}-konfigurierten Diastereomers (Kap. 7.3.10).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.22 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.46-1.56 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 1.60-1.69 (m, 6H; SiCH₂NCH₂CH₂, SiNCHCH₂, SiNCH₂CH₂), 1.74-1.83 (m, 1H; SiNCHCH₂), 2.13 + 2.46 [AB-System, ²J_{AB} = 14.81 Hz, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂], 2.42-2.48 (m, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂), 2.56-2.61 (m, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂), 2.88-2.94 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 2.95-2.99 (dd, ²J_{HH} = 8.78 Hz, ³J_{HH} = 7.28 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.12 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.14-3.18 (m,

2H; SiNCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 3.39 (s, 3H; SiOCH₃), 3.76-3.82 (m, 1H; SiNCHCH₂). **¹H-NMR** (400.1 MHz, C₆D₅CD₃): δ = 1.16 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.47-1.58 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 1.59-1.69 (m, 6H; SiCH₂NCH₂CH₂, SiNCHCH₂, SiNCH₂CH₂), 1.73-1.83 (m, 1H; SiNCHCH₂), 2.08 + 2.42 [AB-System, ²J_{AB} = 14.81 Hz, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂], 2.38-2.45 (m, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂), 2.51-2.59 (m, 2H; SiCH₂NCH₂CH₂), 2.85-2.91 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 2.92-2.96 (dd, ²J_{HH} = 8.78 Hz, ³J_{HH} = 7.03 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.09-3.19 (m, 2H; SiNCH₂CH₂, CH₂OCH₃), 3.12 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.37 (s, 3H; SiOCH₃), 3.71-3.77 (m, 1H; SiNCHCH₂). **¹H**¹³**C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 21.2 (1C) [C(CH₃)₃], 24.8 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 26.6 (1C) (SiNCH₂CH₂), 27.9 (3C) [C(CH₃)₃], 29.9 (1C) (SiNCHCH₂), 41.3 (1C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 47.3 (1C) (SiNCH₂CH₂), 50.5 (1C) (SiOCH₃), 58.2 (1C) (SiNCHCH₂), 58.6 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 58.9 (1C) (CH₂OCH₃), 77.8 (1C) (CH₂OCH₃). **¹H**¹³**C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₅CD₃): δ = 21.2 (1C) [C(CH₃)₃], 24.9 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 26.7 (1C) (SiNCH₂CH₂), 28.0 (3C) [C(CH₃)₃], 29.9 (1C) (SiNCHCH₂), 41.3 (1C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 47.4 (1C) (SiNCH₂CH₂), 50.5 (1C) (SiOCH₃), 58.3 (1C) (SiNCHCH₂), 58.6 (2C) (SiCH₂NCH₂CH₂), 58.9 (1C) (CH₂OCH₃), 77.9 (1C) (CH₂OCH₃). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -9.7 (1Si) (SiOCH₃). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₅CD₃): δ = -14.9 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₁₆H₃₄N₂O₂Si berechnet: C 61.10%, H 10.90%, N 8.91%; gefunden: C 61.1%, H 10.9%, N 8.9%. **GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, t_R = 5.40 min): m/z (%) = 313 (1) [(M – H)⁺], 282 (11) [(M – MeOH)⁺], 257 (1) [(M – tBu)⁺], 230 (89) [(M – H₂CNC₄H₈)⁺], 200 (52) [{M – NC₄H₇(CH₂OMe)]⁺], 174 (6) [{HSi(OMe){NC₄H₇(CH₂OMe)}]⁺], 105 (100) [{HSi(OMe)₂(CH₂)]⁺], 84 (78) [(H₂CNC₄H₈)⁺]. **ESI(+)-MS** (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 315.2 (100) [(M + H)⁺]. **[α]_D²⁰** = +1.9 (c = 1.08, CHCl₃; d.r. \geq 99:1).

(R_{Si})-Methoxy[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl][(trimethylsilyl)methyl](pyrrolidino-methyl)silan [(S_C,R_{Si})-**102**]

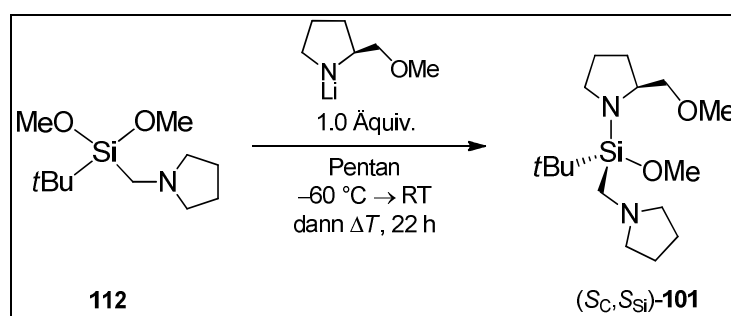


(Trimethylsilyl)methylolithium (1.0 Äquiv., 7.97 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 7.97 mmol) wurde bei -95 °C unter Rühren zu einer Lösung von (S_C)-**100** (1.0 Äquiv., 2.3 g, 7.97 mmol) in Pentan (100 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 115 °C; Druck: 1.0·10⁻¹ mbar). (S_C,S_{Si})-**102** (2.20 g, 6.38 mmol, 80%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Silicium-

zentrums in (S_C, R_{Si})-**102** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids (S_C, R_{Si})-**102**·MeI bestimmt (Kap. 7.3.11 und Kap. 7.4.5). Da in allen Fällen von Diastereomeren gemischen des hier beschriebenen Typs chiraler Silane eine ausgeprägte Separation charakteristischer ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale beobachtet wurde, ließ sich für Verbindung **102** eine stereochemische Reinheit von d.r. $\geq 99:1$ in Form des S_C, R_{Si} -konfigurierten Diastereomers ableiten.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.08\text{--}0.22$ [AB-System (nicht vollständig aufgelöst), $^2J_{\text{AB}} = 13.93$ Hz, 2H; $\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.26 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.51–1.85 (m, 8H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$, SiNCHCH_2 , $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 2.17 + 2.25 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.66$ Hz, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$], 2.39–2.63 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.90–2.98 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 2.98–3.06 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.80$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.57$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.11–3.28 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.15 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.19–3.26 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.80$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.86$ Hz, 1H; CH_2OCH_3), 3.40 (s, 3H; SiOCH_3), 3.70–3.82 (m, 1H; SiNCHCH_2). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0$ (1C) [$\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.8 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.8 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 26.3 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 30.1 (1C) (SiNCHCH_2), 44.6 (1C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 47.1 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.1 (1C) (SiOCH_3), 58.2 (1C) (SiNCHCH_2), 58.3 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 59.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.7 (1C) (CH_2OCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.9$ (1Si) (SiOCH_3), 0.0 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

7.3.10 Bestimmung der stereochemischen Homogenität von (S_C, S_{Si})-**101** aus der substratkontrollierten Synthese über eine Reagenzkontrolle der Stereoselektivität



n-Butyllithium (1.0 Äquiv., 0.86 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 2.16 mmol) wurde bei -30°C unter Rühren zu einer Lösung von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (1.0 Äquiv., 249 mg, 2.16 mmol) in Pentan (30 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde **112** (1.0 eq., 500 mg, 2.16 mmol) bei -60°C zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 22 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der

Rückstand wurde in $[D_6]$ -Benzol gelöst und einer 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen, um das S_C,R_{Si} -konfigurierte Diastereomer von Verbindung **101** zu identifizieren. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit (d.r. = 69:31) erfolgte durch Integration basisliniengetrennter 1H -NMR-Signale $[C(CH_3)_3]$ der beiden Diastereomere. D_{min} [(S_C,R_{Si}) -**101**]: 1.11 ppm [s, 9H; $C(CH_3)_3$], D_{maj} [(S_C,S_{Si}) -**101**]: 1.25 ppm [s, 9H; $C(CH_3)_3$].

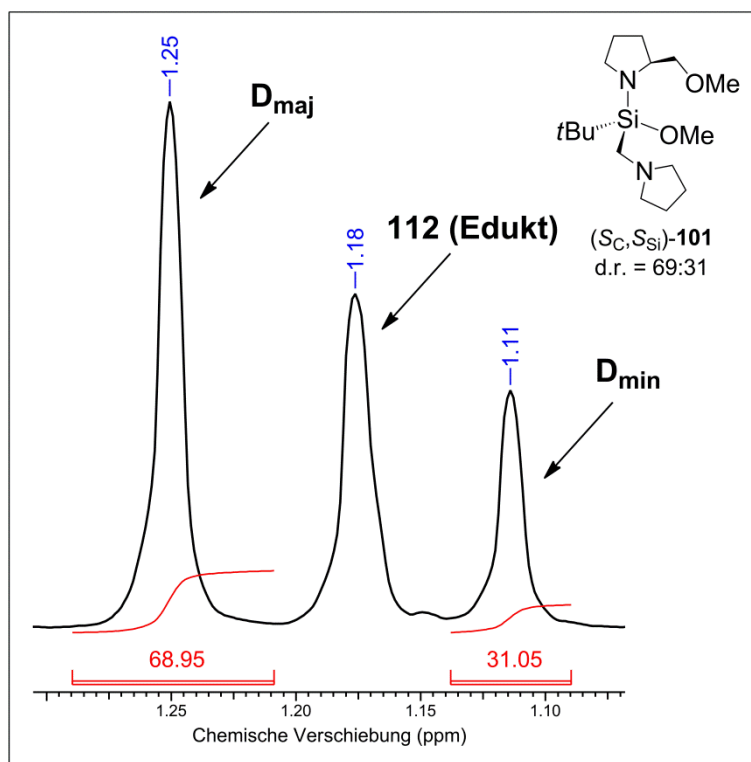


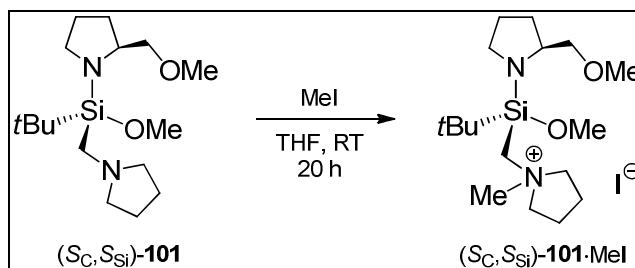
Abbildung 7.11 Basisliniengetrennte 1H -NMR-Signale $[C(CH_3)_3]$ der beiden Diastereomere D_{maj} [(S_C,S_{Si}) -**101**] und D_{min} [(S_C,R_{Si}) -**101**] sowie nicht umgesetztes Edukt (**112**).

Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) (S_C,R_{Si}) -**101**:

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.11 [s, 9H; $C(CH_3)_3$], 1.46-1.86 (m, $SiCH_2NCH_2CH_2$, $SiNCHCH_2$, $SiNCH_2CH_2$), 2.31 [AB-System (nicht vollständig aufgelöst), $^2J_{AB}$ = 14.64 Hz, 1H; $SiCH_2NCH_2CH_2$], 3.17 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.43 (s, 3H; $SiOCH_3$). **$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 21.4 (1C) $[C(CH_3)_3]$, 27.7 (3C) $[C(CH_3)_3]$, 30.0 (1C) ($SiNCHCH_2$), 41.8 (1C) ($SiCH_2NCH_2CH_2$), 47.2 (1C) ($SiNCH_2CH_2$), 51.2 (1C) ($SiOCH_3$), 77.3 (1C) (CH_2OCH_3). **$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -9.4 (1Si) ($SiOCH_3$).

7.3.11 Aufklärung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S_C*,*S_{Si}*)-**101** und (*S_C*,*R_{Si}*)-**102**

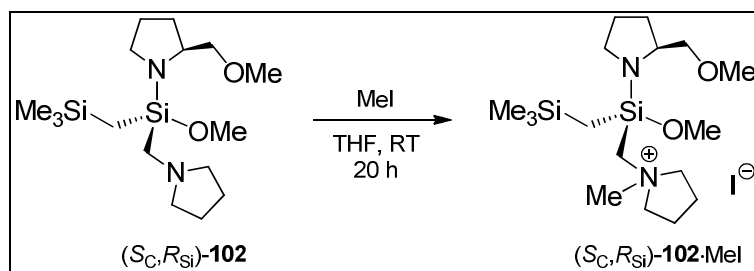
Synthese von (*S_{Si}*)-*tert*-Butylmethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidiny]l(*N*-methylpyrrolidiniummethyl)silan Iodid [(*S_C*,*S_{Si}*)-**101**·MeI]



Methyliodid (1.0 Äquiv., 74.0 mg, 32.6 μ l, 521 μ mol) wurde bei 0 °C ohne Rühren zu einer Lösung von (*S_C*,*S_{Si}*)-**101** (1.0 Äquiv., 164 mg, 521 μ mol; d.r. \geq 99:1) in Tetrahydrofuran (5 ml) gegeben. Nach 20 h Lagerung an Raumtemperatur wurden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde aus Tetrahydrofuran (3 ml)/2-Propanol (0.2 ml) umkristallisiert. Während des langsamen Abkühlens der Lösung auf Raumtemperatur bildeten sich stereochemisch reine, leicht gelbe Kristalle von (*S_C*,*S_{Si}*)-**101**·MeI (147 mg, 322 μ mol, 62%). Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S_C*,*S_{Si}*)-**101**·MeI wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*S_C*,*S_{Si}*)-**101**·MeI finden sich in Kapitel 7.4.5.

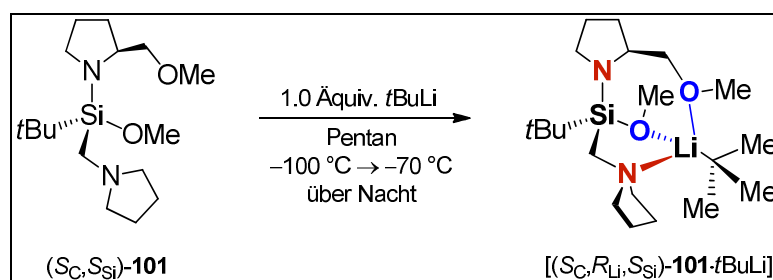
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.56-1.96 (m, 4H; SiNCH₂CH₂, SiNCHCH₂), 2.20-2.30 [m, 4H; SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 2.93-3.01 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 3.07-3.12 (dd, ²*J*_{HH} = 9.15 Hz, ³*J*_{HH} = 5.85 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.15-3.20 (dd, ²*J*_{HH} = 9.15 Hz, ³*J*_{HH} = 6.22 Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.24-3.29 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 3.28 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.29 + 3.47 [AB-System, ²*J*_{AB} = 15.37 Hz, 2H; SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 3.36 [s, 3H; SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 3.69-3.78 (m, 1H; SiNCHCH₂), 3.71 (s, 3H; SiOCH₃), 3.84-3.97 [m, 4H; SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂]. **¹H**¹³**C-NMR** (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (1C) [C(CH₃)₃], 21.6, 21.7 (2C) [SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 25.8 (1C) (SiNCH₂CH₂), 26.8 (3C) [C(CH₃)₃], 28.8 (1C) (SiNCHCH₂), 46.8 (1C) (SiNCH₂CH₂), 51.2 (1C) [SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 51.3 (1C) [SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 52.5 (1C) (SiOCH₃), 57.9 (1C) (SiNCHCH₂), 58.7 (1C) (CH₂OCH₃), 67.5 (2C) [SiCH₂N(CH₃)CH₂CH₂], 76.0 (1C) (CH₂OCH₃). **¹H**²⁹**Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -16.6 (1Si) (SiOCH₃). **CHN-Analyse:** C₁₇H₃₇IN₂O₂Si berechnet: C 44.73%, H 8.17%, N 6.14%; gefunden: C 44.2%, H 8.0%, N 6.1%. **ESI(+)****MS** (240 °C, 4.5 kV): *m/z* (%) = 329.2 (100) [(*M* - I)⁺]. [α]_D²⁰ = +5.8 (*c* = 1.41, CHCl₃; d.r. \geq 99:1). **Smp.:** ca. 186 °C (Zersetzung).

*Synthese von (*R*_{Si})-Methoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidiny](*N*-methylpyrrolidinium-methyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan Iodid [(*S*_C,*R*_{Si})-**102**·MeI]*



Methyliodid (1.0 Äquiv., 61.3 mg, 27.0 µl, 432 µmol) wurde bei 0 °C ohne Rühren zu einer Lösung von (*S*_C,*R*_{Si})-**102** (1.0 Äquiv., 149 mg, 432 µmol; d.r. ≥ 99:1) in Tetrahydrofuran (5 ml) gegeben. Nach 20 h Lagerung an Raumtemperatur wurden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde aus Tetrahydrofuran (12 ml)/Diethylether (1 ml) umkristallisiert. Während des langsamen Abkühlens der Lösung auf Raumtemperatur bildeten sich stereochemisch reine, farblose Kristalle von (*S*_C,*R*_{Si})-**102**·MeI (69 mg, 142 µmol, 33%). Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S*_C,*R*_{Si})-**102**·MeI wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*S*_C,*R*_{Si})-**102**·MeI finden sich in Kapitel 7.4.5.

7.3.12 Synthese des monomeren, tetrakoordinierten lithiumstereogenen Addukts [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-101**·*t*BuLi]**



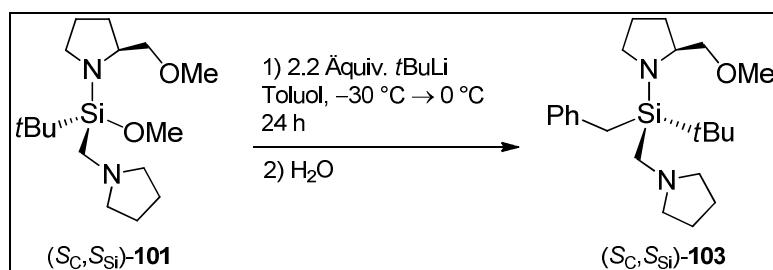
(*S*_C,*S*_{Si})-**101** (1.0 Äquiv., 222 mg, 0.71 mmol; d.r. ≥ 99:1) wurde bei –100 °C ohne Rühren zu einer Lösung von *tert*-Butyllithium (1.0 Äquiv., 0.37 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 0.71 mmol) in Pentan (5 ml) gegeben, was sofort zum Einfrieren des Liganden führte. Anschließend wurde die Mischung bei –70 °C aufbewahrt, um ein langsames und geringes Erwärmen zu ermöglichen. Stereochemisch reine, leicht gelbe Kristalle von [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-**101**·*t*BuLi] bildeten sich dabei über Nacht. Die absolute Konfiguration des stereogenen Litiumzentrums in [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-**101**·*t*BuLi] wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-**101**·*t*BuLi] finden sich in Kapitel 7.4.6. Die stereochemische Homogenität von [(*S*_C,*R*_{Li},*S*_{Si})-**101**·*t*BuLi] wurde anhand von identischen Gitterkonstanten für fünf zufällig ausgewählte Einkristalle bestätigt. Die über-

stehende Lösung wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdekantiert, die Kristalle mit Pentan gewaschen ($1 \times 5\text{ ml}$) und im Vakuum weitgehend getrocknet (231 mg, 0.61 mmol, 86%). Die Kristalle wurden anschließend bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $[\text{D}_8]$ -Toluol gelöst und einer ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^7Li -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen.

Chemische Verschiebungen aus einer Tieftemperatur-NMR-Untersuchung von $[(S_{\text{C}}, R_{\text{Li}}, S_{\text{Si}})\text{-101} \cdot t\text{BuLi}]$:

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0.80$ (brs, 9H), 1.57-1.66 (m, 12H), 1.78-1.94 (m, 2H), 2.25-2.48 (m, 3H), 2.49-2.59 (m, 1H), 2.60-2.87 (m, 4H), 2.93-3.02 (m, 1H), 3.06 (brs, 4H), 3.10-3.20 (m, 1H), 3.29-3.33 (m, 5H), 3.54-3.65 (m, 1H). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 12.4, 19.0, 20.8, 22.4, 23.9, 24.8, 26.0, 26.3, 26.6, 26.8, 27.3, 28.0, 29.3, 30.0, 31.8, 32.9, 40.1, 43.0, 44.9, 46.2, 49.2, 51.7, 57.0, 57.6, 58.0, 58.2, 59.2, 77.3$. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -8.42, -6.66$. **^7Li -NMR** (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.24$.

7.3.13 Synthese von (S_{Si}) -Benzyl-*tert*-butyl[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidiny]- (pyrrolidinomethyl)silan $[(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-103}]$

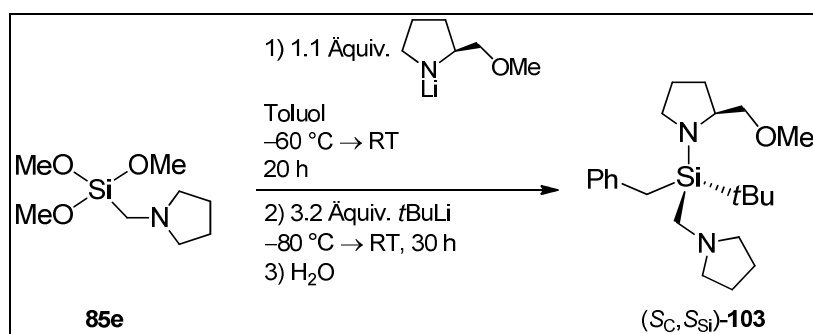


tert-Butyllithium (2.2 Äquiv., 3.48 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 6.62 mmol) wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-101}$ (1.0 Äquiv., 948 mg, 3.01 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für weitere 24 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) wurde die wässrige Phase von der organischen getrennt und mit Pentan extrahiert ($5 \times 10\text{ ml}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (20 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: $160\text{ }^{\circ}\text{C}$; Druck: $3.0 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$). $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-103}$ (761 mg, 2.03 mmol, 67%; d.r. $\geq 99:1$) wurde als farbloses Öl erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-103}$ wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Boranaddukts $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-103} \cdot \text{BH}_3$ bestimmt (Kap. 7.3.15 und Kap. 7.4.6). Da in allen Fällen von Diastereomergemischen des hier beschriebenen Typs chiraler Silane eine ausgeprägte Separation charakteristischer ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale beobachtet wurde,

ließ sich für Verbindung **103** eine stereochemische Reinheit von d.r. $\geq 99:1$ in Form des S_C, S_{Si} -konfigurierten Diastereomers ableiten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.01$ [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.54-1.68 (m, 6H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$, $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$) 1.70-1.81 (m, 2H; SiNCHCH_2), 2.22 + 2.32 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.91$ Hz, 2H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$], 2.40-2.48 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.42 + 2.54 [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.15$ Hz, 2H; SiCH_2Ph], 2.89-2.97 (m, 2H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$, CH_2OCH_3), 3.14 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.15-3.19 (m, 2H; CH_2OCH_3 , $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.67-3.72 (m, 1H; SiNCHCH_2), 7.02-7.05 (m, 1H; CH_{para}), 7.18-7.21 (m, 2H; CH_{meta}), 7.35-7.36 (m, 2H; CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.9$ (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 22.0 (1C) (SiCH_2Ph), 24.8 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 26.0 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 28.3 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.9 (1C) (SiNCHCH_2), 41.0 (1C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 48.8 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 58.3 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 58.8 (1C) (SiNCHCH_2), 59.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.7 (1C) (CH_2OCH_3), 124.9 (1C) (CH_{para}), 128.7 (2C) (CH_{meta}), 130.2 (2C) (CH_{ortho}), 141.1 (1C) (C_{ipso}). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.74$ (1Si) (SiCH_2Ph). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{OSi}$ berechnet: C 70.53%, H 10.22%, N 7.48%; gefunden: C 70.2%, H 10.1%, N 7.4%. **GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min $^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 6.82$ min): m/z (%) = 373 (1) [($M - \text{H}$) $^+$], 342 (5) [($M - \text{MeOH}$) $^+$], 317 (1) [($M - t\text{Bu}$) $^+$], 290 (100) [($M - \text{H}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$) $^+$], 260 (31) [($M - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})$) $^+$], 234 (10) [($\{\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Ph})\{\text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})\}\}^+$], 165 (64) [($\{\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{OMe})(\text{CH}_2)\}^+$], 91 (6) [(CH_2Ph) $^+$], 84 (38) [($\text{H}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$) $^+$]. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29.7$ ($c = 1.69$, CHCl_3 ; d.r. $\geq 99:1$).

7.3.14 Eintopfsynthese von (S_C, S_{Si})-**103** über drei Stufen

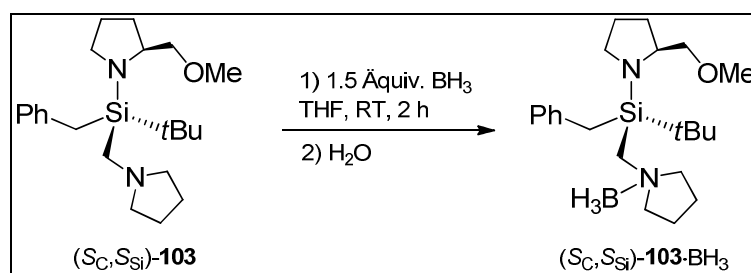


n Butyllithium (1.1 Äquiv., 1.13 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 2.82 mmol) wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von ($2S$)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (1.1 Äquiv., 325 mg, 2.82 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde **85e** (1.0 Äquiv., 525 mg, 2.56 mmol) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurde $tert$ -Butyllithium (3.2 Äquiv., 4.31 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 8.19 mmol) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zu der Reaktionsmischung

gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) wurde die wässrige Phase von der organischen getrennt und mit Pentan extrahiert (3×5 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 170 °C; Druck: $3.6 \cdot 10^{-1}$ mbar). (S_C, S_{Si})-**103** (420 mg, 1.12 mmol, 44%; d.r. $\geq 99:1$) wurde als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (Kap. 7.3.13).

7.3.15 Aufklärung der absoluten Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (S_C, S_{Si})-**103**

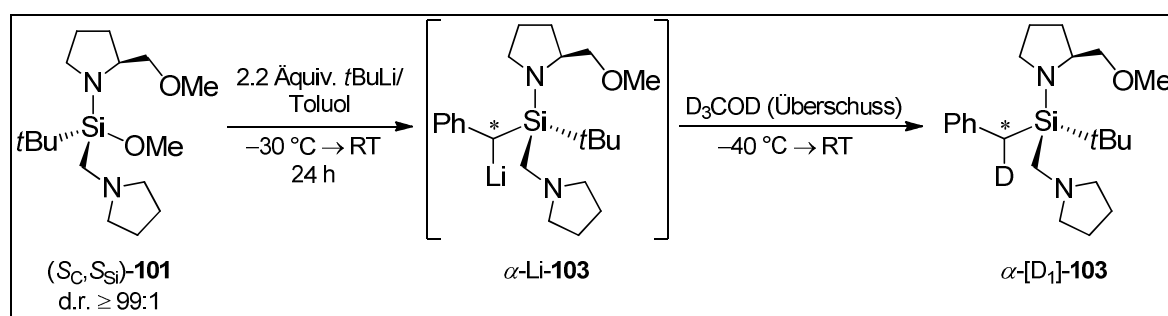
*Synthese von (S_{Si})-Benzyl-](N-boranylpyrrolidinomethyl)-tert-butyl[(2S)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl]silan [(S_C, S_{Si})-**103**·BH₃]*



Boran (1.5 Äquiv., 417 µl einer 1.0 M Lösung in Tetrahydrofuran, 417 µmol) wurde bei 0 °C unter Rühren zu einer Lösung von (S_C, S_{Si})-**103** (1.0 Äquiv., 104 mg, 278 µmol, d.r. $\geq 99:1$) in Tetrahydrofuran (2 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 2 h an Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser (10 ml) wurde die wässrige Phase von der organischen getrennt und mit Diethylether extrahiert (3×2 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde erneut in Diethylether (0.5 ml) mit wenigen Tropfen Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C aufbewahrt. Stereochemisch reine, farblose Kristalle von (S_C, S_{Si})-**103**·BH₃ (59 mg, 152 µmol, 55%; d.r. $\geq 99:1$) bildeten sich über Nacht. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (S_C, S_{Si})-**103**·BH₃ wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von (S_C, S_{Si})-**103**·BH₃ finden sich in Kapitel 7.4.6. Die stereochemische Homogenität von (S_C, S_{Si})-**103**·BH₃ wurde anhand von identischen Gitterkonstanten für fünf zufällig ausgewählte Einkristalle bestätigt.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.87 [s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.29-1.44 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{CH}_2\text{C}_{(\text{A,B})}\text{H}_2$], 1.60-1.67 (m, 2H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.68-1.74 (m, 1H; SiNCHCH_2), 1.79-1.87 (m, 1H; SiNCHCH_2), 1.89-2.03 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{CH}_2\text{C}_{(\text{A,B})}\text{H}_2$], 2.05-2.77 [brs, 3H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)$], 2.19-2.24 [m, 1H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{C}_{(\text{A})}\text{H}_2$], 2.24-2.30 [m, 1H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{C}_{(\text{B})}\text{H}_2$], 2.45 + 2.72 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.91 Hz, 2H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)$], 2.86 + 3.10 [AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.15 Hz, 2H; SiCH_2Ph], 2.94-2.97 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 9.18 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.88 Hz, 1H; CH_2OCH_3), 2.98-3.02 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.08-3.15 (m, 3H; CH_2OCH_3 , $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$, $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{C}_{(\text{B})}\text{H}_2$), 3.11 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.17-3.21 [m, 1H; $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{C}_{(\text{A})}\text{H}_2$], 3.89-3.94 (m, 1H; SiNCHCH_2), 7.00-7.03 (m, 1H; CH_{para}), 7.17-7.20 (m, 2H; CH_{meta}), 7.50-7.52 (m, 2H; CH_{ortho}). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 21.4 (1C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.1 (1C) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{CH}_2\text{C}_{(\text{B})}\text{H}_2$], 23.7 (1C) [SiCH_2Ph oder $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{CH}_2\text{C}_{(\text{A})}\text{H}_2$], 23.8 (1C) [SiCH_2Ph oder $\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{CH}_2\text{C}_{(\text{A})}\text{H}_2$], 25.2 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 28.4 (3C) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.9 (1C) (SiNCHCH_2), 48.5 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 52.4 (1C) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)$], 58.9 (1C) (CH_2OCH_3), 59.4 (1C) (SiNCHCH_2), 63.7 (1C) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{C}_{(\text{B})}\text{H}_2$], 66.9 (1C) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{C}_{(\text{A})}\text{H}_2$], 76.6 (1C) (CH_2OCH_3), 125.2 (1C) (CH_{para}), 128.9 (2C) (CH_{meta}), 130.5 (2C) (CH_{ortho}), 140.9 (1C) (C_{ipso}). **$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B}$ -NMR** (96.3 MHz, C_6D_6): δ = -9.7 (1B) [$\text{SiCH}_2\text{N}(\text{BH}_3)$]. **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -5.6 (1Si) (SiCH_2Ph). **CHN-Analyse:** $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{OSi}$ berechnet: C 68.02%, H 10.64%, N 7.21%; gefunden: C 67.9%, H 10.4%, N 7.2%. **ESI(+)**MS (240 °C, 4.5 kV): m/z (%) = 427.3 (11) [$(\text{M} + \text{K})^+$], 411.3 (100) [$(\text{M} + \text{Na})^+$], 389.3 (33) [$(\text{M} + \text{H})^+$], 274.2 (56) [$\{\text{MH} - \text{HNC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe})\}^+$], $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = -32.6 (c = 1.02, CHCl_3 ; d.r. \geq 99:1). **Smp.:** 84 °C.

7.3.16 Deuteriummarkierungsexperiment zum Nachweis einer α -Lithiierung



tert-Butyllithium (2.2 Äquiv., 0.45 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 0.86 mmol) wurde bei -30 °C unter Rühren zu einer Lösung von $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})\text{-101}$ (1.0 Äquiv., 123 mg, 0.39 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -40 °C gekühlt und $[\text{D}_4]\text{-Methanol}$ (0.05 ml) zugegeben. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Wasser (10 ml) wurde die wässrige Phase von der organischen getrennt und mit Pentan extrahiert ($3 \times 3\text{ ml}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über

Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zunächst in $[D_6]$ -Benzol gelöst und einer 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen sowie GC/EI-MS-Analyse unterzogen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Benzol gelöst und ein 2H -NMR-Spektrum aufgenommen.

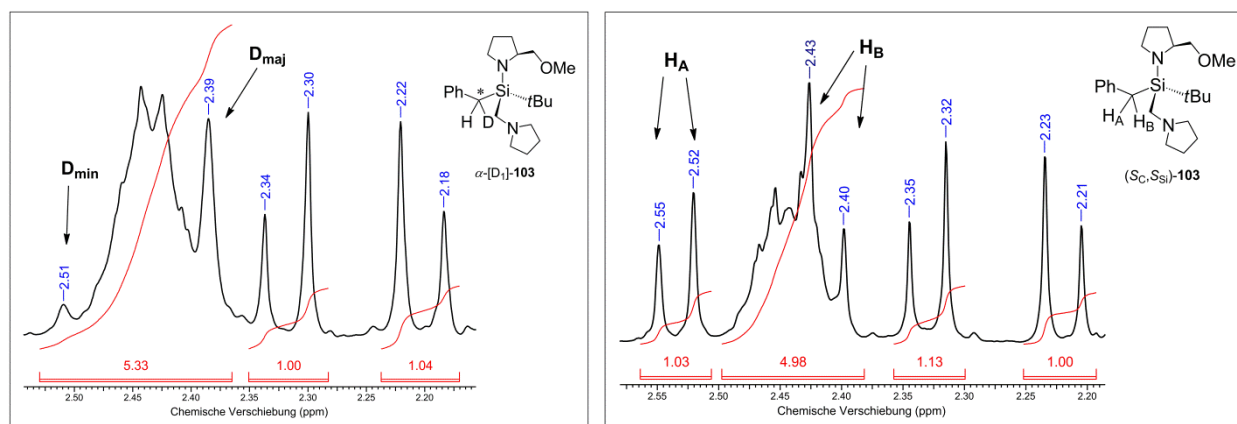
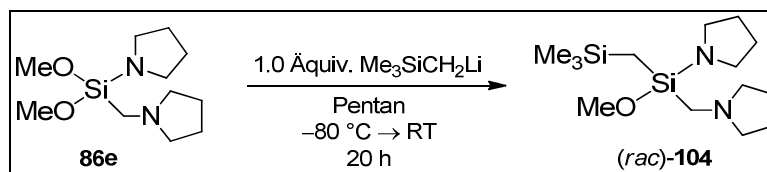


Abbildung 7.12 1H -NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuterierungsgrades an der benzylicsen Position von α - $[D_1]$ -**103** (links) sowie der entsprechende Ausschnitt des 1H -NMR-Spektrums von (S_C,S_{Si}) -**103** zum Vergleich (rechts).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.00 [s, 9H; $C(CH_3)_3$], 1.54-1.68 (m, 6H; $SiCH_2NCH_2CH_2$, $SiNCH_2CH_2$), 1.70-1.81 (m, 2H; $SiNCHCH_2$), 2.20 + 2.32 [AB-System, $^2J_{AB}$ = 14.81 Hz, 2H; $SiCH_2NCH_2CH_2$], 2.36-2.53 (m, 4H; $SiCH_2NCH_2CH_2$), 2.39 (D_{maj}) + 2.51 (D_{min}) [1H; $Si(CHD)Ph$], 2.87-2.96 (m, 2H; $SiNCH_2CH_2$, CH_2OCH_3), 3.12-3.19 (m, 2H; CH_2OCH_3 , $SiNCH_2CH_2$), 3.13 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.65-3.70 (m, 1H; $SiNCHCH_2$), 7.02-7.05 (m, 1H; CH_{para}), 7.17-7.21 (m, 2H; CH_{meta}), 7.34-7.36 (m, 2H; CH_{ortho}). **2H -NMR** (92.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.48 (D_{maj}) + 2.37 (D_{min}) [1D, $Si(CHD)Ph$]. **$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 21.7 (1C) [t, $^1J_{CD}$ = 18.23 Hz; $Si(CHD)Ph$], 21.9 (1C) [$C(CH_3)_3$], 24.8 (2C) ($SiCH_2NCH_2CH_2$), 26.0 (1C) ($SiNCH_2CH_2$), 28.4 (3C) [$C(CH_3)_3$], 29.9 (1C) ($SiNCHCH_2$), 41.0 (1C) ($SiCH_2NCH_2CH_2$), 48.8 (1C) ($SiNCH_2CH_2$), 58.3 (2C) ($SiCH_2NCH_2CH_2$), 58.8 (1C) ($SiNCHCH_2$), 59.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.7 (1C) (CH_2OCH_3), 124.9 (1C) (CH_{para}), 128.7 (2C) (CH_{meta}), 130.2 (2C) (CH_{ortho}), 141.0 (1C) (C_{ipso}). **GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min $^{-1}$], (70 eV, t_R = 6.81 min): m/z (%) = 374 (1) [$(M-H)^+$], 343 (5) [$(M-MeOH)^+$], 318 (1) [$(M-tBu)^+$], 291 (100) [$(M-H_2CNC_4H_8)^+$], 261 (32) [$\{M-NC_4H_7(CH_2OMe)\}^+$], 235 (10) [$\{HSi(CHDPh)\{NC_4H_7(CH_2OMe)\}\}^+$], 166 (73) [$\{HSi(CHDPh)(OMe)(CH_2)\}^+$], 92 (6) [$(CHDPh)^+$], 84 (57) [$(H_2CNC_4H_8)^+$].

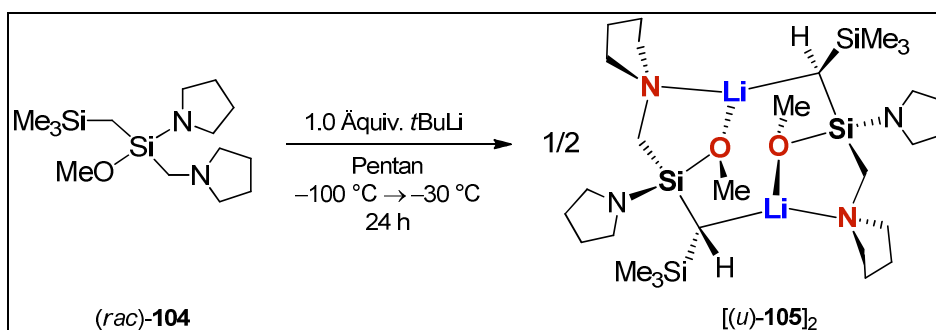
7.3.17 Synthese von (*rac*)-Methoxy[(trimethylsilyl)methyl](pyrrolidinomethyl)-(1-pyrrolidinyl)silan [(*rac*)-**104**]



(Trimethylsilyl)methylolithium (1.0 Äquiv., 10.2 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 10.2 mmol) wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von **86e** (1.0 Äquiv., 2.5 g, 10.2 mmol) in Pentan (100 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: $105\text{ }^{\circ}\text{C}$; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$). (*rac*)-**104** (2.19 g, 7.29 mmol, 71%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.05 + 0.09$ [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 13.90\text{ Hz}$, 2H; $\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.24 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.56-1.60 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.63-1.67 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.16 (s, 2H; SiCH_2N), 2.47-2.57 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.98-3.09 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.38 (s, 3H; SiOCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.6$ (1C) [$\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.8 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.8 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 27.4 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 44.7 (1C) (SiCH_2N), 47.4 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.1 (1C) (SiOCH_3), 58.4 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.1$ (1Si) (SiOCH_3), 0.0 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

7.3.18 Synthese der α -lithiierten, dimeren Verbindung [(*u*)-**105**]₂

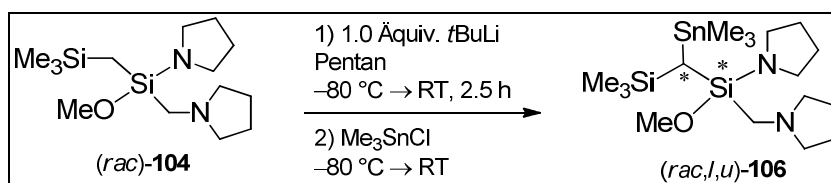


tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 0.27 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 0.52 mmol) wurde bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Rühren zu einer Lösung von (*rac*)-**104** (1.0 Äquiv., 156 mg, 0.52 mmol) in Pentan (3 ml) gegeben. Die Suspension wurde anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Nach 24 h bildeten sich farblose Kristalle von [(*u*)-**105**]₂. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von

$[(u)\text{-}\mathbf{105}]_2$ finden sich in Kapitel 7.4.7. Die überstehende Lösung wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abdekantiert, die Kristalle mit Pentan gewaschen ($2 \times 2\text{ ml}$) und an Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Kristalle wurden anschließend in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ gelöst und einer ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^7Li -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.24$ [s, 1H; $\text{SiCH}(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.35 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $1.55\text{-}1.63$ (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), $1.66\text{-}1.73$ (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), $1.77 + 2.43$ [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.64\text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N], $2.19\text{-}2.48$ (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), $3.11\text{-}3.21$ (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.34 (s, 3H; SiOCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.8$ (1C) [br, $\text{SiCH}(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 6.6 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.2 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 27.7 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 48.4 (1C) (SiCH_2N), 48.8 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 49.4 (1C) (SiOCH_3), 58.9 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.9$ (1Si) (SiOCH_3), -3.0 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. **^7Li -NMR** (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 1.73$.

7.3.19 Synthese von (*rac,l,u*)-Methoxy[(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)methyl]-(pyrrolidinomethyl)(1-pyrrolidinyl)silan [(*rac,l,u*)-**106**]



tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 0.98 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 1.87 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von (*rac*)-**104** (1.0 Äquiv., 563 mg, 1.87 mmol) in Pentan (30 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2.5 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Chlortrimethylstannan (1.0 Äquiv., 373 mg, 1.87 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: $140\text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $1.0 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$). (*rac,l,u*)-**106** (590 mg, 1.27 mmol, 68%; d.r. = 63:37) wurde als farbloses Öl erhalten. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere. D_{maj} : 3.32 ppm (s, 3H; SiOCH_3), D_{min} : 3.29 ppm (s, 3H; SiOCH_3). Charakteristische NMR-Signale des Mindermengendiastereomers (D_{min}) wurden in die NMR-Auswertung des Hauptdiastereomers (D_{maj}) von **106** mit aufgenommen.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.09$ [s, $^2J_{\text{H}(117\text{Sn})} = 81.31$, $^2J_{\text{H}(119\text{Sn})} = 85.08$ Hz, 1H; $\text{SiCH}(\text{Sn})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.04 [s, $^2J_{\text{H}(117\text{Sn})} = 81.82$, $^2J_{\text{H}(119\text{Sn})} = 85.33$ Hz, 1H; $\text{SiCH}(\text{Sn})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 0.25 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 0.27 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.32 [s, 9H; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.33 [s, 9H; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 1.52 - 1.60 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.62 - 1.69 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), $2.02 + 2.20$ [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.81$ Hz, 2H; SiCH_2N , D_{min}], $2.07 + 2.17$ [AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.81$ Hz, 2H; SiCH_2N], 2.41 - 2.63 (m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.94 - 3.04 (m, 4H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.29 (s, 3H; SiOCH_3 , D_{min}), 3.32 (s, 3H; SiOCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.0$ (3C) [$^1J_{\text{C}(117\text{Sn})} = 320.7$, $^1J_{\text{C}(119\text{Sn})} = 336.3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -4.8 (3C) [$^1J_{\text{C}(117\text{Sn})} = 321.7$, $^1J_{\text{C}(119\text{Sn})} = 336.3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], -2.8 (1C) [$\text{SiCH}(\text{Sn})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], -2.4 (1C) [$\text{SiCH}(\text{Sn})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.5 (3C) [$^3J_{\text{C}(117\text{Sn})(119\text{Sn})} = 14.6$, Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 3.6 (3C) [$^3J_{\text{C}(117\text{Sn})(119\text{Sn})} = 14.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.7 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 27.3 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$, D_{min}), 27.4 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 45.0 (1C) (SiCH_2N , D_{min}), 45.2 (1C) (SiCH_2N), 47.6 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 47.6 (2C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$, D_{min}), 49.9 (1C) (SiOCH_3 , D_{min}), 50.2 (1C) (SiOCH_3), 58.6 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$, D_{min}), 58.7 (2C) ($\text{SiCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.6$ (1Si) (SiOCH_3), -7.9 (1Si) (SiOCH_3 , D_{min}), 0.6 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}], 0.9 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. **$\{^1\text{H}\}^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.34$ (1Sn) [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 5.99 (1Sn) [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, D_{min}]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Sn}$ berechnet: C 44.06%, H 8.70%, N 6.05%; gefunden: C 44.2%, H 8.8%, N 5.9%. **GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (70 eV, $t_{\text{R}} = 6.10$ min): m/z (%) = 464 (1) [M^+], 449 (11) [($M - \text{Me}$) $^+$], 394 (1) [($M - \text{NC}_4\text{H}_8$) $^+$], 380 (27) [($M - \text{H}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$) $^+$], 311 (100) [{ $\text{HSi}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ }] $^+$, 84 (85) [($\text{H}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$) $^+$], 73 (10) [(SiMe_3) $^+$].

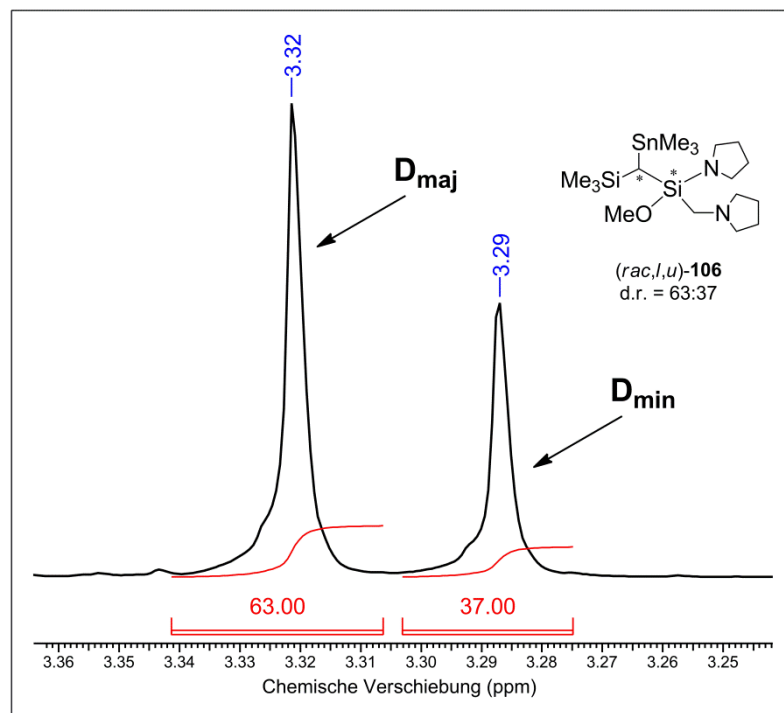
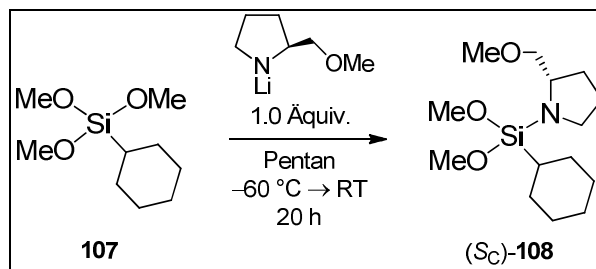


Abbildung 7.13 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} und D_{min} von (rac,l,u) -106.

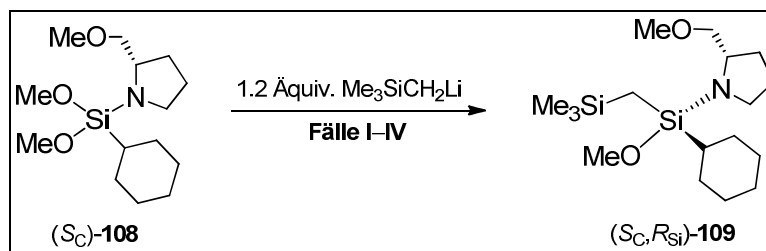
7.3.20 Synthese von Cyclohexyldimethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidiny]lsilan [(*S_C*)-108]



*n*Butyllithium (1.0 Äquiv., 12.3 ml einer 2.5 M Lösung in Hexan, 30.8 mmol) wurde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) (1.0 Äquiv., 3.55 g, 30.8 mmol) in Pentan (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h an Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ **107** (1.0 Äquiv., 6.29 g, 30.8 mmol) zu der Suspension des Lithiumamids gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. (*S_C*)-**108** (8.32 g, 28.9 mmol, 94%) wurde nach fraktionierter Destillation (Sdp.: $140\text{ }^{\circ}\text{C}/8.8\cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.01$ [tt, $^3J_{\text{HH}} = 3.06\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 12.62\text{ Hz}$, 1H; $\text{SiCH}_{(\text{cyc})}$], 1.21-1.34 [m, 3H, $\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 1.40-1.50 [m, 2H, $\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 1.52-1.60 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.64-1.70 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 1.70-1.78 [m, 3H, $\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 1.78-1.83 (m, 2H; SiNCHCH_2), 1.97-1.99 [m, 2H, $\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 2.97-3.02 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.06-3.09 (m, 1H; CH_2OCH_3), 3.12-3.16 (m, 1H; $\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 3.17 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.35-3.38 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8.80\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.59\text{ Hz}$, 1H; CH_2OCH_3), 3.45 [s, 3H; $\text{SiOC}_{(\text{A})}\text{H}_3$], 3.49 [s, 3H; $\text{SiOC}_{(\text{B})}\text{H}_3$], 3.80-3.85 (m, 1H; SiNCHCH_2). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.0$ (1C) [$\text{SiCH}_{(\text{cyc})}$], 26.5 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 27.8 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 28.1 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 28.2 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 28.8 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 28.8 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 30.3 (1C) (SiNCHCH_2), 47.0 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.5 (1C) [$\text{SiOC}_{(\text{A})}\text{H}_3$], 50.8 (1C) [$\text{SiOC}_{(\text{B})}\text{H}_3$], 57.9 (1C) (SiNCHCH_2), 59.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.8 (1C) (CH_2OCH_3). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -34.9$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$]. **CHN-Analyse:** $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Si}$ berechnet: C 58.49%, H 10.17%, N 4.87%; gefunden: C 58.5%, H 9.8%, N 4.7%. **GC/EI-MS** [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min) mit $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$], (70 eV, $t_{\text{R}} = 5.10\text{ min}$): m/z (%) = 286 (1) [$(\text{M} - \text{H})^+$], 256 (2) [$(\text{M} - \text{OMe})^+$], 242 (100) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{OMe})^+$], 204 (4) [$(\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11})^+$], 173 (20) [$\{(\text{M} - \text{NC}_4\text{H}_7(\text{CH}_2\text{OMe}))^+\}$], 160 (17) [$\{(\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{NC}_4\text{H}_8))^+\}$], 91 (78) [$\{(\text{HSi}(\text{OMe})_2)^+\}$]. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -12.0$ ($c = 1.54$, CHCl_3).

7.3.21 Synthese von (*R*_{Si})-Cyclohexyldimethoxy[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-1-pyrrolidinyl][(trimethylsilyl)methyl]silan [(*S*_C,*R*_{Si})-109]



Fall I

(Trimethylsilyl)methylolithium (1.2 Äquiv., 12.7 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 12.7 mmol) wurde bei -80°C unter Rühren zu einer Lösung von (*S*_C)-108 (1.0 Äquiv., 3.04 g, 10.6 mmol) in Diethylether (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 140°C ; Druck: $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). (*S*_C,*R*_{Si})-109 (2.54 g, 7.39 mmol, 70%; d.r. = 98:2) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums in (*S*_C,*R*_{Si})-109 wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse der α -lithiierten, dimeren Verbindung [(*S*_C,*S*_C,*R*_{Si})-110]₂·C₅H₁₂ bestimmt (Kap. 7.3.22 und Kap. 7.4.8). Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ¹H-NMR-Signale (SiOCH₃) der beiden Diastereomere. *D*_{maj} [(*S*_C,*R*_{Si})-109]: 3.38 ppm (s, 3H; SiOCH₃), *D*_{min} [(*S*_C,*S*_{Si})-109]: 3.32 ppm (s, 3H; SiOCH₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.06 + -0.02$ [AB-System, $^2J_{AB} = 14.18$ Hz, 2H; SiCH₂Si(CH₃)₃], 0.23 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.88-1.01 [m, 1H; SiCH_(cyc)], 1.23-1.36 [m, 5H, CH_{2(cyc)}], 1.53-1.73 (m, 2H; SiNCH₂CH₂), 1.73-1.84 [m, 5H, SiNCHCH₂, CH_{2(cyc)}], 1.84-1.96 [m, 2H, CH_{2(cyc)}], 2.92-2.98 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 3.00-3.04 (m, 1H; CH₂OCH₃), 3.06-3.12 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 3.15 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.22-3.25 (dd, $^2J_{HH} = 8.78$ Hz, $^3J_{HH} = 5.27$ Hz, 1H; CH₂OCH₃), 3.38 (s, 3H; SiOCH₃), 3.68-3.74 (m, 1H; SiNCHCH₂). **¹H¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.8$ (1C) [SiCH₂Si(CH₃)₃], 2.0 (3C) [Si(CH₃)₃], 26.2 (1C) (SiNCH₂CH₂), 27.3 (1C) [SiCH_(cyc)], 27.9 (1C) [CH_{2(cyc)}], 28.3 (1C) [CH_{2(cyc)}], 28.4 (1C) [CH_{2(cyc)}], 29.0 (1C) [CH_{2(cyc)}], 29.1 (1C) [CH_{2(cyc)}], 30.1 (1C) (SiNCHCH₂), 47.4 (1C) (SiNCH₂CH₂), 50.6 (1C) (SiOCH₃), 58.2 (1C) (SiNCHCH₂), 59.0 (1C) (CH₂OCH₃), 77.6 (1C) (CH₂OCH₃). **¹H²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -5.0$ (1Si) (SiOCH₃), 0.2 (1Si) [Si(CH₃)₃]. **CHN-Analyse:** C₁₇H₃₇NO₂Si₂ berechnet: C 59.42%, H 10.85%, N 4.08%; gefunden: C 59.4%, H 10.7%, N 4.1%. **GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (5 min) mit 40 °C·min⁻¹], (70 eV, *t*_R = 5.50 min): *m/z* (%) = 328 (1) [(*M* – Me)⁺], 298 (100) [(*M* – CH₂OMe)⁺], 260 (5) [(*M* – C₆H₁₁)⁺], 229 (49) [(*M* – NC₄H₇(CH₂OMe))⁺], 147 (54) [(*M* – HSiOMe(CH₂SiMe₃))⁺]. [α]_D²⁰ = -21.7 (*c* = 1.21, CHCl₃; d.r. = 98:2).

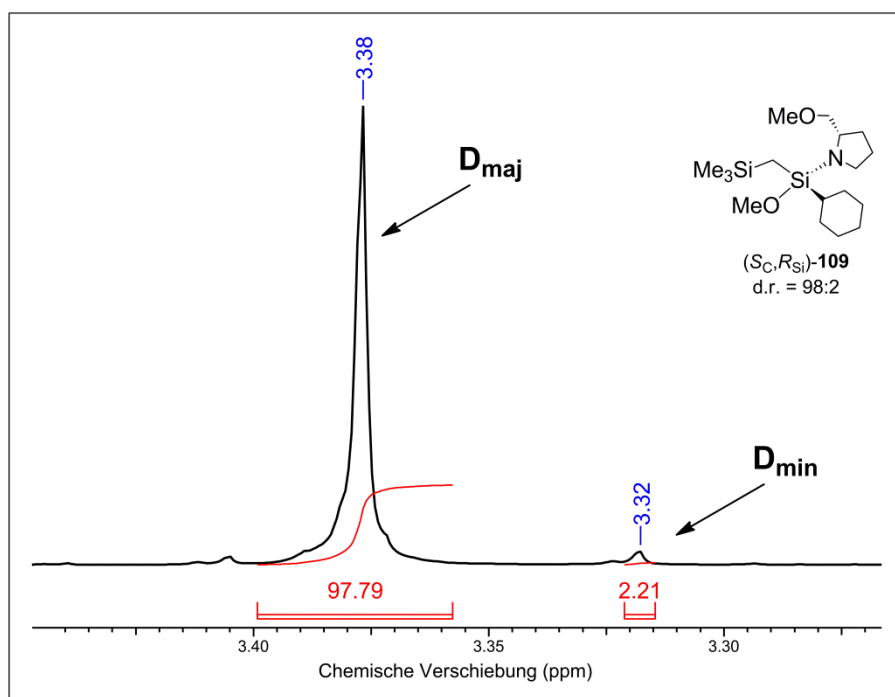


Abbildung 7.14 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} [(S_C, R_{Si}) -**109**] und D_{min} [(S_C, S_{Si}) -**109**].

Fall II

(Trimethylsilyl)methylolithium (1.2 Äquiv., 2.09 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 2.09 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von (S_C) -**108** (1.0 Äquiv., 500 mg, 1.74 mmol) in Pentan (10 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst und einer ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit (d.r. = 70:30) von (S_C, R_{Si}) -**109** erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise (Fall I).

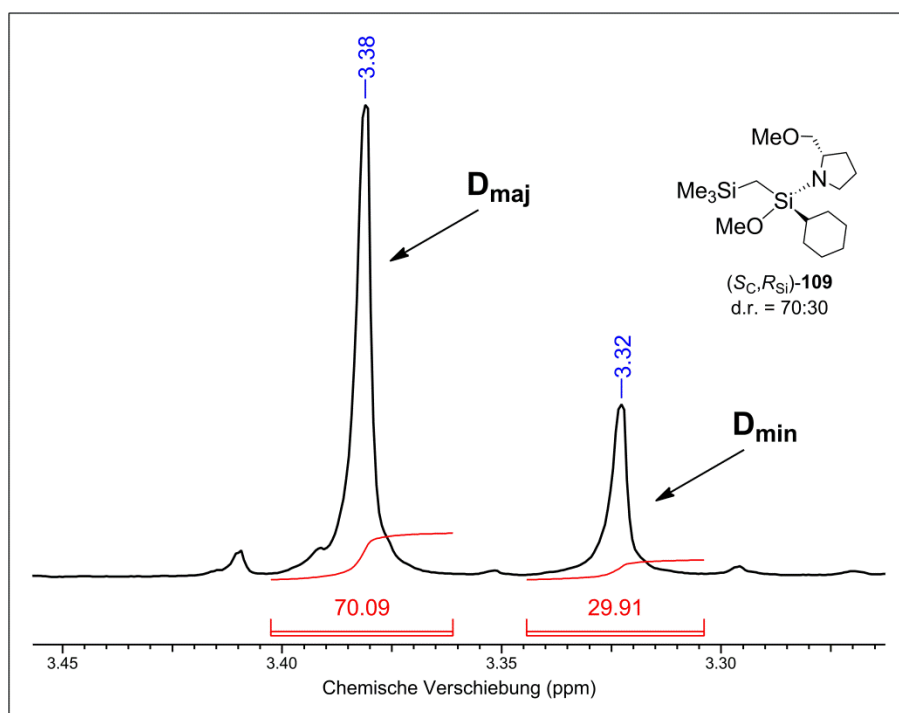


Abbildung 7.15 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} [(S_C, R_{Si}) -**109**] und D_{min} [(S_C, S_{Si}) -**109**].

Fall III

(Trimethylsilyl)methylolithium (1.2 Äquiv., 0.49 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 0.49 mmol) wurde bei 0 °C unter Rühren zu einer Lösung von (S_C) -**108** (1.0 Äquiv., 119 mg, 0.41 mmol) in Pentan (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst und einer ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit (d.r. = 45:55) von (S_C, R_{Si}) -**109** erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise (Fall I).

Charakteristische NMR-Signale von (S_C, S_{Si}) -**109**:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.11$ -0.01 [AB-System, nicht aufgelöst, 2H; $\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.21 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.14 (s, 3H; CH_2OCH_3), 3.18-3.25 (m, 1H; CH_2OCH_3), 3.32 (s, 3H; SiOCH_3). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.1$ (1C) [$\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.9 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 26.4 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 27.8 (1C) [$\text{SiCH}_{(\text{cyc})}$], 28.0 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 28.2 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 28.4 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 29.0 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 29.1 (1C) [$\text{CH}_{2(\text{cyc})}$], 30.2 (1C) (SiNCHCH_2), 47.4 (1C) ($\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$), 50.3 (1C) (SiOCH_3), 58.2 (1C) (SiNCHCH_2), 59.0 (1C) (CH_2OCH_3), 77.8 (1C) (CH_2OCH_3). $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.1$ (1Si) (SiOCH_3), 0.2 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

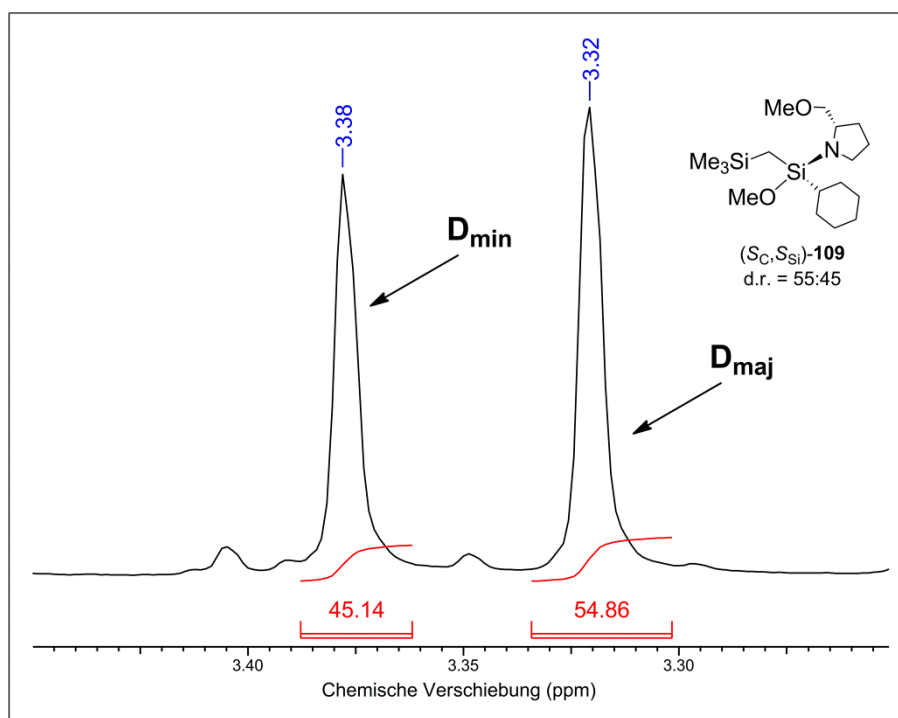


Abbildung 7.16 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} [(S_C, S_{Si}) -**109**] und D_{min} [(S_C, R_{Si}) -**109**].

Fall IV

(Trimethylsilyl)methylolithium (1.2 Äquiv., 0.90 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 0.90 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von (S_C) -**108** (1.0 Äquiv., 216 mg, 0.75 mmol) in Pentan (5 ml) gegeben. Nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst und einer ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit (d.r. = 74:26) von (S_C, R_{Si}) -**109** erfolgte durch Integration basisliniengetrennter ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise (Fall I).

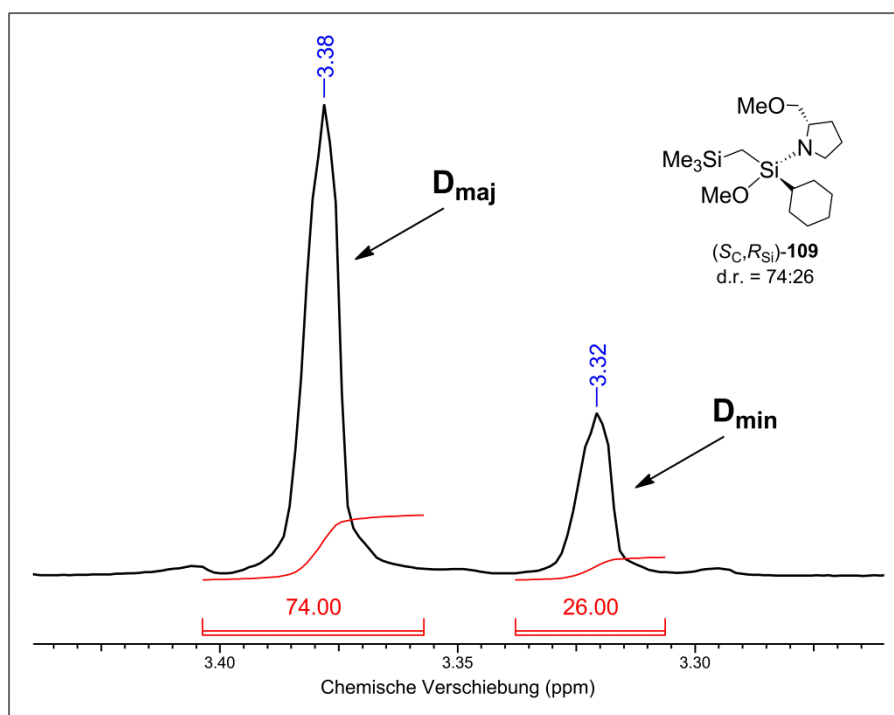
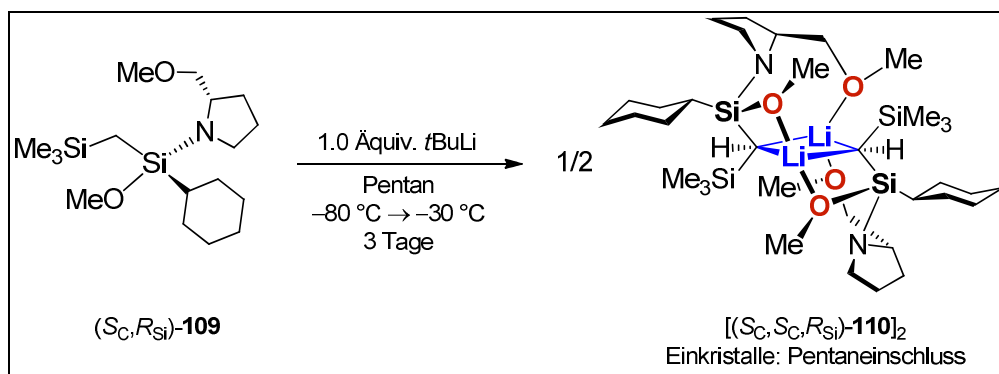


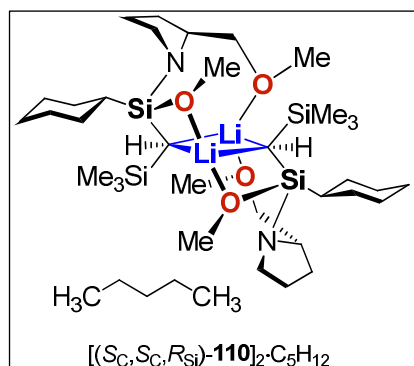
Abbildung 7.17 Basisliniengetrennte ^1H -NMR-Signale (SiOCH_3) der beiden Diastereomere D_{maj} [(S_C,R_{Si}) -**109**] und D_{min} [(S_C,S_{Si}) -**109**].

7.3.22 Synthese der stereochemisch reinen α -lithiierten, dimeren Verbindung $[(S_C,S_C,R_{\text{Si}})\text{-110}]_2$



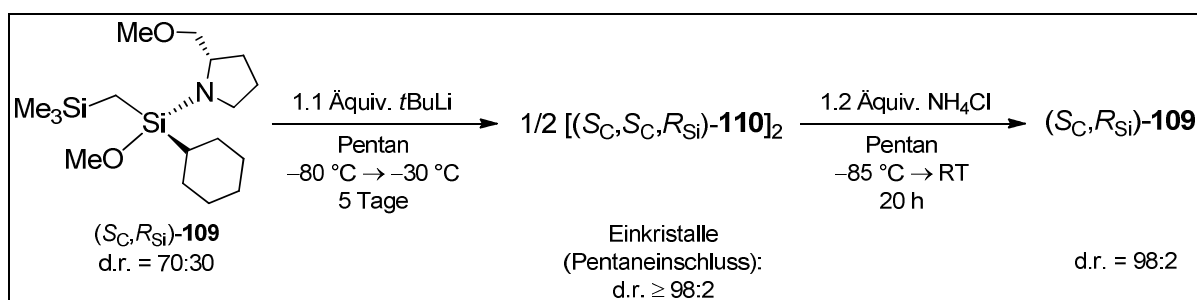
tert-Butyllithium (1.0 Äquiv., 0.79 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 1.50 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Rühren zu einer Lösung von (S_C,R_{Si}) -**109** (1.0 Äquiv., 514 mg, 1.50 mmol; d.r. = 98:2) in Pentan (2 ml) gegeben. Die Suspension wurde anschließend für 3 Tage bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt, wobei sich farblose Kristalle von $[(S_C,S_C,R_{\text{Si}})\text{-110}]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ bildeten. Die absolute Konfiguration des stereogenen Siliciumzentrums sowie des metallierten Kohlenstoffzentrums in $[(S_C,S_C,R_{\text{Si}})\text{-110}]_2$ wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(S_C,S_C,R_{\text{Si}})\text{-110}]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ finden sich in Kapitel 7.4.8. Die überstehende Lösung wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abdekantiert, die Kristalle mit Pentan

gewaschen (2×3 ml) und an Raumtemperatur im Vakuum getrocknet (577 mg, 0.75 mmol, 99% des Pentanadduktes; d.r. $\geq 99:1$). Die Kristalle wurden anschließend in $[D_6]$ -Benzol gelöst und einer 1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und 7Li -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen.



1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.05$ [s, 1H; SiCH(Li)Si(CH $_3$) $_3$], 0.33 [s, 9H; Si(CH $_3$) $_3$], 0.87 (t, $^3J_{HH} = 6.77$ Hz, 3H; CH $_3$, $\frac{1}{2}$ Pentan), 0.95-1.10 [m, 2H; SiCH $_{(cyc)}$, CH $_{2(cyc)}$], 1.15-1.30 [m, 3H; CH $_2$, $\frac{1}{2}$ Pentan], 1.33-1.64 [m, 7H; SiNCH $_2$ CH $_2$, CH $_{2(cyc)}$], 1.72-1.91 [m, 6H; SiNCHCH $_2$, CH $_{2(cyc)}$], 2.81-2.94 (m, 3H; SiNCH $_2$ CH $_2$, CH $_2$ OCH $_3$), 3.15-3.26 (m, 1H; SiNCH $_2$ CH $_2$), 3.18 (s, 3H; CH $_2$ OCH $_3$), 3.21 (s, 3H; SiOCH $_3$), 3.97-4.10 (m, 1H; SiNCHCH $_2$). **$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.6$ (1C) [brs, SiCH(Li)Si(CH $_3$) $_3$], 6.5 (3C) [Si(CH $_3$) $_3$], 14.7 (CH $_3$, $\frac{1}{2}$ Pentan), 23.1 (CH $_2$ CH $_3$, $\frac{1}{2}$ Pentan), 26.7 (1C) [SiNCH $_2$ CH $_2$ oder SiCH $_{(cyc)}$], 26.8 (1C) [SiNCH $_2$ CH $_2$ oder SiCH $_{(cyc)}$], 28.2 (1C) [CH $_{2(cyc)}$], 28.7 (1C) [SiNCHCH $_2$ oder CH $_{2(cyc)}$], 28.9 (1C) [SiNCHCH $_2$ oder CH $_{2(cyc)}$], 29.0 (1C) [SiNCHCH $_2$ oder CH $_{2(cyc)}$], 29.4 (1C) [CH $_{2(cyc)}$], 29.5 (1C) [CH $_{2(cyc)}$], 34.9 (CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$, $\frac{1}{2}$ Pentan), 47.1 (1C) (SiNCH $_2$ CH $_2$), 50.5 (1C) (SiOCH $_3$), 58.0 (1C) (SiNCHCH $_2$), 60.2 (1C) (CH $_2$ OCH $_3$), 78.0 (1C) (CH $_2$ OCH $_3$). **$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.8$ (1Si) (SiOCH $_3$), 3.6 (1Si) [Si(CH $_3$) $_3$]. **7Li -NMR** (116.6 MHz, $C_6D_5CD_3$): $\delta = 0.96$.

7.3.23 Reprotonierung der α -lithiierten, dimeren Spezies $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2$ zum Nachweis der stereochemischen Homogenität der Einkristalle von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$



tert-Butyllithium (1.1 Äquiv., 1.02 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 1.93 mmol) wurde bei -80°C ohne Rühren zu einer Lösung von $(S_C, R_{Si})\text{-109}$ (1.0 Äquiv., 600 mg, 1.75 mmol; d.r. = 70:30) in Pentan (2 ml) gegeben. Die Suspension wurde anschließend für 5 Tage bei -30°C aufbewahrt, wobei sich farblose Kristalle von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ (d.r. $\geq 98:2$) bildeten. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ finden sich in Kapitel 7.4.8. Die überstehende Lösung wurde bei -70°C abdekantiert. Die

Kristalle wurden zunächst mit Pentan gewaschen (3×2 ml) und anschließend erneut bei -85 °C in Pentan (5 ml) gelöst. Nach Zugabe von Ammoniumchlorid (1.2 Äquiv., 103 mg, 1.93 mmol) wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in $[D_6]$ -Benzol gelöst und einer 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Die Bestimmung der Diastereomerenreinheit (d.r. = 98:2) von (S_C, R_{Si}) -**109** erfolgte durch Integration basisliniengetrennter 1H -NMR-Signale ($SiOCH_3$) der beiden Diastereomere entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise (Kap. 7.3.21, Fall I).

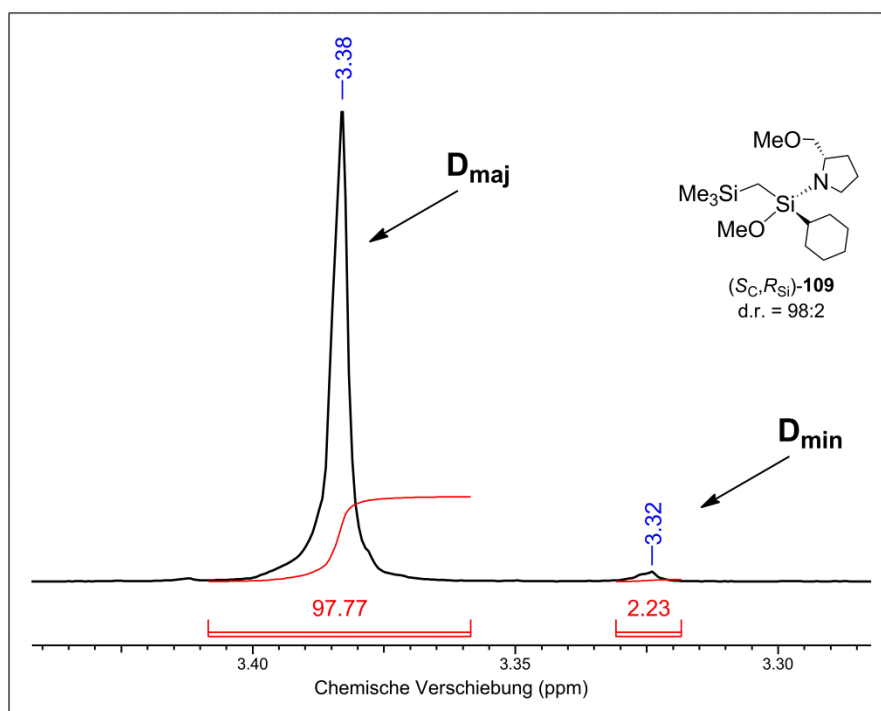
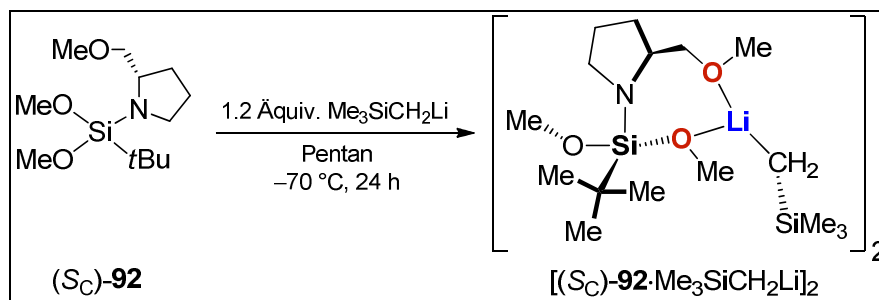


Abbildung 7.18 Basisliniengetrennte 1H -NMR-Signale ($SiOCH_3$) der beiden Diastereomere D_{maj} [(S_C, R_{Si}) -**109**] und D_{min} [(S_C, S_{Si}) -**109**].

7.3.24 Synthese des dimeren Addukts [(*S_C*)-**92**·Me₃SiCH₂Li]₂

(Trimethylsilyl)methylolithium (1.2 Äquiv., 1.38 ml einer 1.0 M Lösung in Pentan, 1.38 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von (*S_C*)-**92** (1.0 Äquiv., 300 mg, 1.15 mmol) in Pentan (1 ml) gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Tage gerührt. Nachdem eine ^1H -NMR-spektroskopische Analyse einer Probe des Gemisches keinen Umsatz anzeigte, wurde auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Lösung bei dieser Temperatur zur langsamen Kristallisation aufbewahrt. Nach 24 h bildeten sich farblose, homogene Kristalle von [(*S_C*)-**92**·Me₃SiCH₂Li]₂. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse von [(*S_C*)-**92**·Me₃SiCH₂Li]₂ finden sich in Kapitel 7.4.8. Die überstehende Lösung wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abdekantiert, die Kristalle mit Pentan gewaschen ($2 \times 2\text{ ml}$) und an Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Kristalle wurden anschließend in [D₆]-Benzol gelöst und einer ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^7Li -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen.

^1H -NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -1.76$ [s, 2H; LiCH₂Si(CH₃)₃], 0.31 [s, 9H; LiCH₂Si(CH₃)₃], 1.07 [s, 9H; C(CH₃)₃], 1.46-1.66 (m, 1H; NCH₂CH₂), 1.64-1.52 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 1.54-1.66 (m, 2H; SiNCH₂CH₂, SiNCHCH₂), 1.72-1.79 (m, 1H; SiNCHCH₂), 2.80-2.85 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 3.00-3.05 (m, 1H; SiNCH₂CH₂), 3.07-3.11 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.56\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.27\text{ Hz}$, 1H; CH₂OCH₃), 3.17-3.20 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.56\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.12\text{ Hz}$, 1H; CH₂OCH₃), 3.22 (s, 3H; CH₂OCH₃), 3.35 [s, 3H; SiOC_(A)H₃], 3.50 [s, 3H; SiOC_(B)H₃], 3.77-3.82 (m, 1H; NCHCH₂). **$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.7$ (1C) [LiCH₂Si(CH₃)₃], 5.5 (3C) [LiCH₂Si(CH₃)₃], 19.9 (1C) [C(CH₃)₃], 26.6 (1C) (SiNCH₂CH₂), 27.7 (3C) [C(CH₃)₃], 29.7 (1C) (SiNCHCH₂), 46.9 (1C) (SiNCH₂CH₂), 50.8 (1C) [SiOC_(A)H₃], 51.7 (1C) [SiOC_(B)H₃], 57.3 (1C) (SiNCHCH₂), 59.3 (1C) (CH₂OCH₃), 77.4 (1C) (CH₂OCH₃). **$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -33.1$ (1Si) [Si(OCH₃)₂], -1.0 (1Si) [LiCH₂Si(CH₃)₃]. **^7Li -NMR** (116.6 MHz, C₆D₅CD₃): $\delta = 2.44$.

7.4 Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

7.4.1 Verbindung 85a

Tabelle 7.3 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **85a**.

Verbindung	85a
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	248.35
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	12.7651(8)
<i>b</i> [Å]	7.2298(4)
<i>c</i> [Å]	13.8938(8)
β [°]	93.513(5)
Zellvolumen [Å ³]	1279.84(13)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.289
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.177
<i>F</i> (000)	528
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.20 × 0.10
Messbereich θ [°]	2.94 – 26.00
Index-Breite	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	15667
Unabhängige Reflexe	2505 (<i>R</i> _{int} = 0.0368)
Daten / Restraints / Parameter	2505/ 0 / 157
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.000
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0348, w <i>R</i> 2 = 0.0973
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0454, w <i>R</i> 2 = 0.0996
Restelektronendichte [<i>e</i> ·Å ⁻³]	0.306 und –0.303

Tabelle 7.4 Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²·10³) der Nichtwasserstoff-atome von **85a**. Die angegebenen *U*_{eq}-Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U*^{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
C(1)	6351(2)	1138(3)	4390(1)	33(1)
C(2)	9176(2)	2093(3)	4622(1)	35(1)
C(3)	7922(2)	4886(3)	6543(2)	39(1)
C(4)	7868(1)	100(2)	7080(1)	18(1)
C(5)	8807(1)	–678(2)	7413(1)	20(1)

C(6)	8903(1)	−1714(2)	8271(1)	24(1)
C(7)	8061(1)	−1939(2)	8810(1)	22(1)
C(8)	7080(1)	−1150(2)	8524(1)	19(1)
C(9)	6975(1)	−127(2)	7650(1)	16(1)
C(10)	5986(1)	642(2)	7376(1)	20(1)
C(11)	5147(1)	427(2)	7932(1)	23(1)
C(12)	5256(1)	−591(2)	8792(1)	23(1)
C(13)	6194(1)	−1356(2)	9084(1)	22(1)
O(1)	6899(1)	354(2)	5212(1)	24(1)
O(2)	8930(1)	1301(2)	5521(1)	25(1)
O(3)	7371(1)	3493(2)	6005(1)	21(1)
Si	7764(1)	1367(1)	5923(1)	17(1)

Tabelle 7.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **85a**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2 \cdot \mathbf{a}^* \cdot 2\mathbf{U}^{11} + \dots + 2 \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}^{12}]$

Atom	\mathbf{U}^{11}	\mathbf{U}^{22}	\mathbf{U}^{33}	\mathbf{U}^{23}	\mathbf{U}^{13}	\mathbf{U}^{12}
C(1)	42(1)	28(1)	27(1)	2(1)	−16(1)	1(1)
C(2)	34(1)	44(1)	27(1)	11(1)	12(1)	4(1)
C(3)	41(1)	27(1)	49(1)	−16(1)	−2(1)	−5(1)
C(4)	20(1)	15(1)	17(1)	−4(1)	0(1)	−1(1)
C(5)	19(1)	22(1)	20(1)	−2(1)	1(1)	1(1)
C(6)	23(1)	23(1)	25(1)	0(1)	−6(1)	5(1)
C(7)	28(1)	18(1)	19(1)	4(1)	−2(1)	1(1)
C(8)	25(1)	14(1)	17(1)	−2(1)	−1(1)	−2(1)
C(9)	19(1)	14(1)	16(1)	−4(1)	−1(1)	−1(1)
C(10)	22(1)	20(1)	18(1)	0(1)	−1(1)	1(1)
C(11)	17(1)	26(1)	24(1)	−5(1)	−1(1)	−1(1)
C(12)	22(1)	24(1)	23(1)	−8(1)	7(1)	−8(1)
C(13)	30(1)	18(1)	18(1)	−1(1)	4(1)	−5(1)
O(1)	33(1)	19(1)	19(1)	1(1)	−9(1)	0(1)
O(2)	24(1)	31(1)	22(1)	6(1)	7(1)	5(1)
O(3)	24(1)	16(1)	23(1)	−2(1)	−1(1)	−1(1)
Si	18(1)	16(1)	16(1)	0(1)	0(1)	1(1)

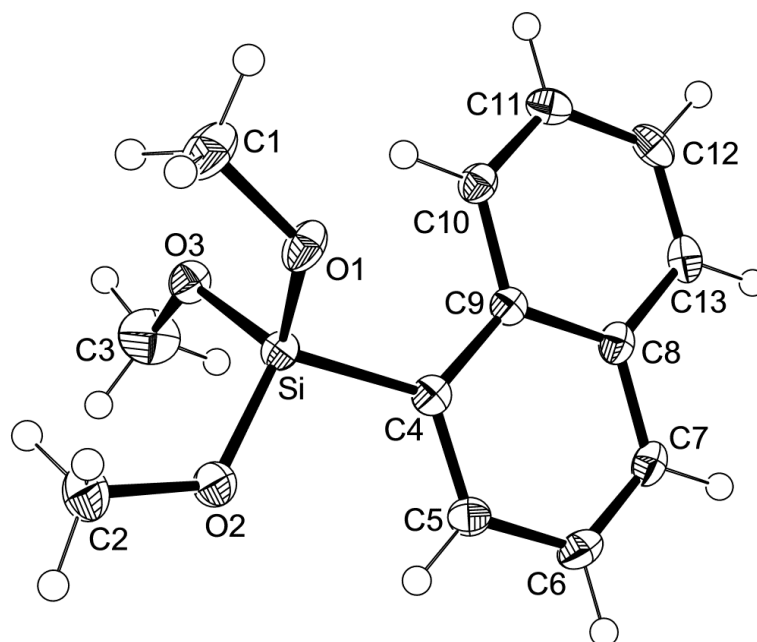


Abbildung 7.19 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von **85a** im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.2 88a und (*rac*)-88b

Tabelle 7.6 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **88a** und (*rac*)-**88b**.

Verbindung	88a	(<i>rac</i>)- 88b
Empirische Formel	C ₃₁ H ₂₈ O ₂ Si ₂	C ₃₅ H ₃₀ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	488.71	538.77
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1 (2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	8.1738(3)	32.959(3)
<i>b</i> [Å]	10.1328(4)	9.2823(5)
<i>c</i> [Å]	16.4692(6)	21.2577(16)
α [°]	98.523(3)	90
β [°]	92.493(3)	118.546(10)
γ [°]	103.426(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	1307.80(9)	5712.9(7)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.241	1.253
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.162	0.155
<i>F</i> (000)	516	2272
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.20 × 0.05	0.30 × 0.10 × 0.10
Messbereich θ [°]	2.26 – 26.00	2.30 – 26.00

Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10$	$-36 \leq h \leq 40$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-11 \leq k \leq 10$
	$-20 \leq l \leq 20$	$-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	22177	24918
Unabhängige Reflexe	5131 ($R_{\text{int}} = 0.0461$)	5618 ($R_{\text{int}} = 0.0502$)
Daten / Restraints / Parameter	5131 / 0 / 317	5618 / 0 / 353
Goodness-of-fit an F^2	1.001	1.000
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0436$, $wR2 = 0.0958$	$R1 = 0.0393$, $wR2 = 0.0639$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0680$, $wR2 = 0.0999$	$R1 = 0.0800$, $wR2 = 0.0674$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.435 und -0.325	0.302 und -0.342

Tabelle 7.7 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoff-atome von **88a**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	−956(2)	5575(2)	1898(1)	23(1)
C(2)	−2247(3)	4501(2)	2038(1)	38(1)
C(3)	−3348(3)	3680(3)	1411(2)	48(1)
C(4)	−3193(3)	3910(3)	617(2)	43(1)
C(5)	−1951(3)	4984(3)	458(2)	46(1)
C(6)	−848(3)	5797(2)	1093(1)	38(1)
C(7)	−409(2)	7037(2)	3701(1)	22(1)
C(8)	−886(3)	8276(2)	3879(1)	37(1)
C(9)	−1581(3)	8626(2)	4599(2)	48(1)
C(10)	−1827(3)	7760(2)	5171(1)	37(1)
C(11)	−1398(3)	6520(2)	5010(1)	31(1)
C(12)	−698(2)	6173(2)	4289(1)	26(1)
C(13)	2115(2)	5541(2)	3003(1)	22(1)
C(14)	3436(3)	6123(2)	3599(1)	32(1)
C(15)	4598(3)	5404(3)	3802(2)	42(1)
C(16)	4442(3)	4081(3)	3408(2)	45(1)
C(17)	3156(3)	3484(2)	2820(2)	45(1)
C(18)	1992(3)	4202(2)	2617(1)	33(1)
C(19)	2272(3)	9885(2)	1384(1)	25(1)
C(20)	3130(3)	10448(2)	764(1)	43(1)
C(21)	2486(4)	11336(3)	333(2)	58(1)
C(22)	991(4)	11653(3)	526(2)	55(1)
C(23)	122(3)	11108(2)	1125(2)	48(1)
C(24)	757(3)	10227(2)	1551(1)	36(1)
C(25)	4754(2)	9931(2)	2841(1)	23(1)
C(26)	6368(3)	10556(2)	2646(2)	36(1)
C(27)	7543(3)	11418(2)	3237(2)	41(1)

C(28)	7141(3)	11685(2)	4031(2)	39(1)
C(29)	5562(3)	11089(2)	4240(1)	35(1)
C(30)	4390(3)	10220(2)	3654(1)	27(1)
C(31)	5170(3)	7068(3)	1670(2)	48(1)
O(1)	1634(2)	7993(1)	2476(1)	26(1)
O(2)	4065(2)	7867(2)	1414(1)	36(1)
Si(1)	602(1)	6569(1)	2748(1)	21(1)
Si(2)	3169(1)	8834(1)	2027(1)	23(1)

Tabelle 7.8 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (*rac*)-**88b**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	910(1)	206(2)	1943(1)	24(1)
C(2)	497(1)	−529(2)	1568(1)	41(1)
C(3)	472(1)	−2013(2)	1621(1)	50(1)
C(4)	863(1)	−2784(2)	2046(1)	42(1)
C(5)	1273(1)	−2085(2)	2417(1)	40(1)
C(6)	1296(1)	−613(2)	2370(1)	33(1)
C(7)	1291(1)	3083(2)	2728(1)	20(1)
C(8)	1646(1)	4046(2)	2854(1)	27(1)
C(9)	1876(1)	4787(2)	3492(1)	31(1)
C(10)	1756(1)	4603(2)	4018(1)	33(1)
C(11)	1408(1)	3654(2)	3915(1)	34(1)
C(12)	1183(1)	2901(2)	3281(1)	29(1)
C(13)	382(1)	3015(2)	1326(1)	24(1)
C(14)	166(1)	3753(2)	1655(1)	33(1)
C(15)	−260(1)	4406(2)	1257(1)	39(1)
C(16)	−478(1)	4317(2)	528(1)	43(1)
C(17)	−279(1)	3585(3)	187(1)	51(1)
C(18)	150(1)	2946(2)	586(1)	42(1)
C(19)	1232(1)	1600(2)	111(1)	22(1)
C(20)	1020(1)	254(2)	−26(1)	40(1)
C(21)	768(1)	−259(2)	−717(1)	49(1)
C(22)	715(1)	572(3)	−1284(1)	51(1)
C(23)	917(1)	1886(3)	−1173(1)	46(1)
C(24)	1171(1)	2393(2)	−481(1)	31(1)
C(25)	1782(1)	4182(2)	1035(1)	24(1)
C(26)	2165(1)	4496(2)	922(1)	25(1)
C(27)	2429(1)	3392(2)	823(1)	27(1)
C(28)	2794(1)	3719(2)	718(1)	34(1)

C(29)	2918(1)	5149(2)	696(1)	40(1)
C(30)	2673(1)	6226(2)	782(1)	38(1)
C(31)	2294(1)	5945(2)	902(1)	26(1)
C(32)	2039(1)	7073(2)	992(1)	37(1)
C(33)	1674(1)	6772(2)	1106(1)	35(1)
C(34)	1550(1)	5336(2)	1127(1)	28(1)
C(35)	2307(1)	1336(2)	2194(1)	48(1)
O(1)	1239(1)	2451(1)	1397(1)	28(1)
O(2)	1974(1)	1152(1)	1461(1)	31(1)
Si(1)	962(1)	2175(1)	1846(1)	22(1)
Si(2)	1564(1)	2309(1)	1027(1)	23(1)

Tabelle 7.9 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **88a**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	22(1)	23(1)	27(1)	3(1)	2(1)	8(1)
C(2)	34(1)	44(1)	30(1)	9(1)	0(1)	−6(1)
C(3)	38(2)	44(2)	47(2)	3(1)	0(1)	−15(1)
C(4)	34(1)	49(2)	36(2)	−9(1)	−7(1)	3(1)
C(5)	51(2)	55(2)	26(1)	5(1)	−2(1)	1(1)
C(6)	36(1)	39(1)	35(1)	9(1)	0(1)	−3(1)
C(7)	16(1)	22(1)	27(1)	4(1)	1(1)	5(1)
C(8)	47(2)	24(1)	47(2)	15(1)	19(1)	16(1)
C(9)	60(2)	29(1)	63(2)	9(1)	30(2)	22(1)
C(10)	34(1)	43(1)	36(1)	2(1)	14(1)	12(1)
C(11)	23(1)	44(1)	32(1)	17(1)	4(1)	14(1)
C(12)	22(1)	28(1)	33(1)	9(1)	3(1)	13(1)
C(13)	18(1)	21(1)	26(1)	6(1)	5(1)	4(1)
C(14)	28(1)	29(1)	40(1)	8(1)	0(1)	6(1)
C(15)	23(1)	51(2)	53(2)	18(1)	−3(1)	9(1)
C(16)	28(1)	47(2)	75(2)	32(1)	16(1)	23(1)
C(17)	45(2)	30(1)	69(2)	8(1)	17(1)	22(1)
C(18)	32(1)	26(1)	43(1)	2(1)	3(1)	11(1)
C(19)	31(1)	17(1)	24(1)	2(1)	−2(1)	−2(1)
C(20)	41(1)	45(2)	37(1)	15(1)	−3(1)	−8(1)
C(21)	68(2)	48(2)	41(2)	27(1)	−16(2)	−26(2)
C(22)	66(2)	30(1)	60(2)	13(1)	−32(2)	−1(1)
C(23)	58(2)	35(1)	52(2)	8(1)	−14(1)	16(1)
C(24)	44(1)	30(1)	36(1)	8(1)	−2(1)	12(1)
C(25)	24(1)	19(1)	30(1)	7(1)	2(1)	7(1)

C(26)	28(1)	40(1)	40(1)	11(1)	7(1)	7(1)
C(27)	23(1)	37(1)	61(2)	16(1)	1(1)	2(1)
C(28)	36(1)	29(1)	49(2)	3(1)	−17(1)	7(1)
C(29)	39(1)	34(1)	32(1)	2(1)	−4(1)	11(1)
C(30)	26(1)	23(1)	33(1)	5(1)	1(1)	7(1)
C(31)	59(2)	46(2)	52(2)	13(1)	24(1)	34(1)
O(1)	28(1)	22(1)	29(1)	7(1)	3(1)	6(1)
O(2)	42(1)	38(1)	32(1)	1(1)	7(1)	20(1)
Si(1)	20(1)	18(1)	25(1)	5(1)	2(1)	6(1)
Si(2)	25(1)	21(1)	24(1)	4(1)	5(1)	7(1)

Tabelle 7.10 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (*rac*)-**88b**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	28(1)	26(1)	24(1)	−1(1)	16(1)	0(1)
C(2)	30(1)	29(1)	52(2)	−1(1)	11(1)	1(1)
C(3)	45(2)	32(2)	65(2)	−8(1)	21(1)	−13(1)
C(4)	64(2)	21(1)	50(2)	−2(1)	34(1)	−2(1)
C(5)	45(2)	30(1)	45(2)	11(1)	21(1)	9(1)
C(6)	31(1)	28(1)	37(1)	2(1)	14(1)	−1(1)
C(7)	21(1)	20(1)	19(1)	2(1)	9(1)	5(1)
C(8)	35(1)	23(1)	23(1)	3(1)	13(1)	1(1)
C(9)	37(1)	19(1)	28(1)	1(1)	8(1)	−1(1)
C(10)	38(1)	31(1)	24(1)	−5(1)	8(1)	12(1)
C(11)	35(1)	49(1)	24(1)	4(1)	18(1)	14(1)
C(12)	26(1)	37(1)	27(1)	2(1)	14(1)	2(1)
C(13)	21(1)	23(1)	26(1)	2(1)	12(1)	−5(1)
C(14)	28(1)	35(1)	31(1)	−1(1)	11(1)	0(1)
C(15)	27(1)	41(1)	47(2)	−4(1)	17(1)	7(1)
C(16)	26(1)	48(2)	45(2)	13(1)	8(1)	11(1)
C(17)	41(2)	76(2)	30(2)	11(1)	11(1)	19(1)
C(18)	38(1)	56(2)	32(1)	6(1)	17(1)	13(1)
C(19)	22(1)	23(1)	24(1)	0(1)	13(1)	1(1)
C(20)	45(1)	32(1)	39(2)	1(1)	18(1)	−4(1)
C(21)	46(2)	33(1)	58(2)	−14(1)	18(2)	−7(1)
C(22)	45(2)	60(2)	43(2)	−18(1)	16(1)	6(1)
C(23)	45(2)	64(2)	30(2)	−1(1)	19(1)	7(1)
C(24)	28(1)	38(1)	29(1)	−2(1)	15(1)	−3(1)
C(25)	23(1)	31(1)	14(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(26)	23(1)	32(1)	13(1)	2(1)	3(1)	−2(1)

C(27)	26(1)	30(1)	25(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
C(28)	27(1)	41(1)	31(1)	-4(1)	12(1)	-4(1)
C(29)	34(1)	49(2)	38(2)	-7(1)	19(1)	-14(1)
C(30)	41(1)	36(1)	30(1)	-5(1)	13(1)	-18(1)
C(31)	29(1)	28(1)	18(1)	-2(1)	8(1)	-6(1)
C(32)	51(1)	28(1)	25(1)	2(1)	12(1)	-8(1)
C(33)	45(2)	29(1)	28(1)	0(1)	15(1)	9(1)
C(34)	28(1)	32(1)	21(1)	4(1)	10(1)	7(1)
C(35)	36(1)	72(2)	29(2)	16(1)	10(1)	19(1)
O(1)	27(1)	35(1)	26(1)	0(1)	16(1)	-2(1)
O(2)	29(1)	37(1)	27(1)	8(1)	13(1)	7(1)
Si(1)	22(1)	23(1)	21(1)	1(1)	11(1)	0(1)
Si(2)	23(1)	28(1)	19(1)	4(1)	10(1)	1(1)

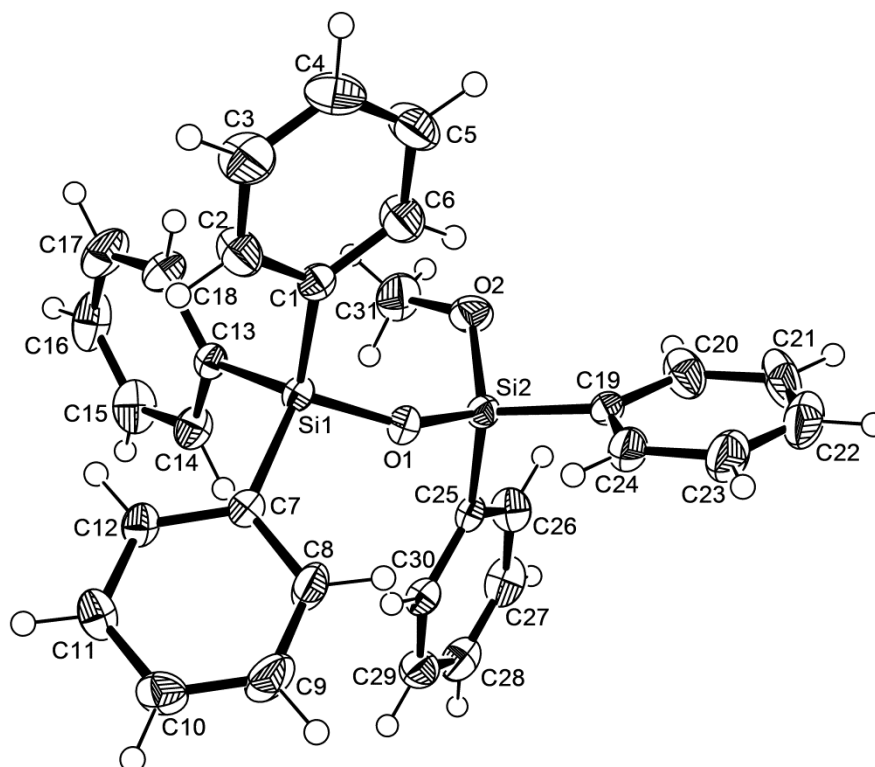


Abbildung 7.20 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von **88a** im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

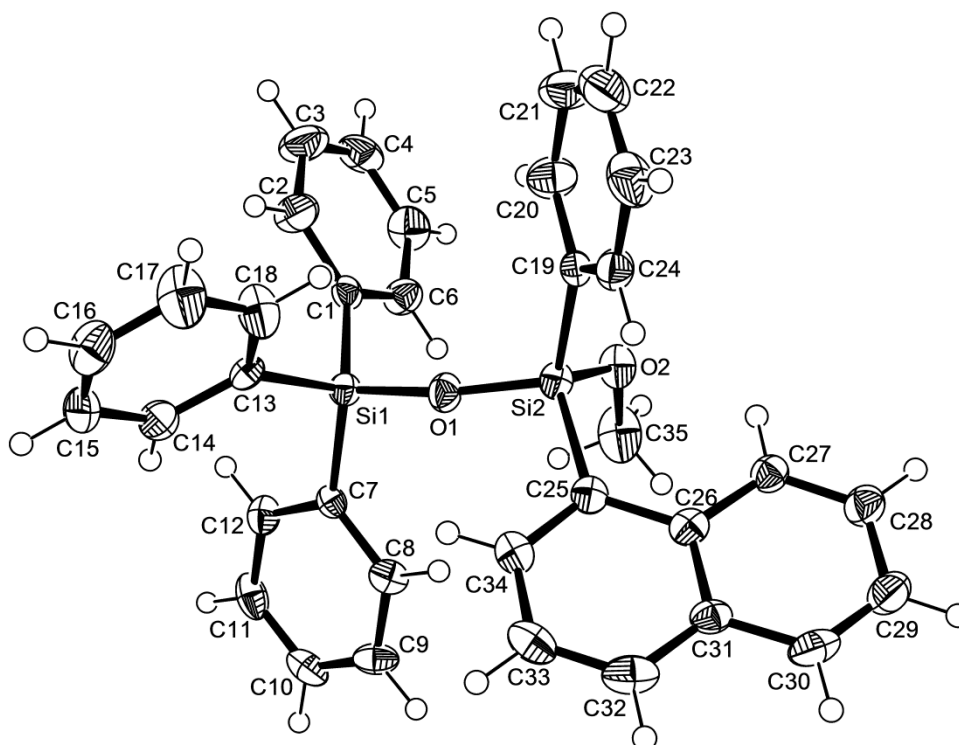


Abbildung 7.21 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von (*rac*)-**88b** im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.3 (*S_C,S_{Si}*)-**94a** und (*S_C,S_{Si}*)-**94c**·BH₃

Die Wasserstoffatome H(21), H(23A), H(23B) und H(23C) in (*S_C,S_{Si}*)-**94a** sowie die Wasserstoffatome H(26), H(27) und H(28) in (*S_C,S_{Si}*)-**94c**·BH₃ wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Tabelle 7.11 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*S_C,S_{Si}*)-**94a** und (*S_C,S_{Si}*)-**94c**·BH₃.

Verbindung	(<i>S_C,S_{Si}</i>)- 94a	(<i>S_C,S_{Si}</i>)- 94c ·BH ₃
Empirische Formel	C ₂₃ H ₂₇ NO ₂ Si	C ₂₆ H ₃₇ BN ₂ O ₂ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	377.55	448.48
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Trigonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 6 ₁ (169)
<i>a</i> [Å]	8.9117(2)	9.34048(18)
<i>b</i> [Å]	9.0977(2)	9.34048(18)
<i>c</i> [Å]	24.5571(5)	51.3602(10)
<i>α</i> [°]	90	90
<i>β</i> [°]	90	90
<i>γ</i> [°]	90	120

Zellvolumen [\AA^3]	1990.99(7)	3880.56(13)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 6$
Berechnete Dichte ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.260	1.151
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.136	0.115
$F(000)$	808	1452
Kristallgröße [mm^3]	$0.30 \times 0.30 \times 0.20$	$0.30 \times 0.20 \times 0.20$
Messbereich θ [$^\circ$]	$2.39 - 26.00$	$2.38 - 25.99$
Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10$	$-11 \leq h \leq 11$
	$-11 \leq k \leq 11$	$-11 \leq k \leq 11$
	$-30 \leq l \leq 30$	$-63 \leq l \leq 63$
Gemessene Reflexe	56321	45362
Unabhängige Reflexe	3911 ($R_{\text{int}} = 0.0324$)	5102 ($R_{\text{int}} = 0.0398$)
Daten / Restraints / Parameter	3911 / 0 / 279	5102 / 1 / 305
Goodness-of-fit an F^2	1.000	1.003
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0326$, $wR2 = 0.0903$	$R1 = 0.0409$, $wR2 = 0.1217$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0347$, $wR2 = 0.0916$	$R1 = 0.0414$, $wR2 = 0.1220$
Absoluter Strukturparameter	$-0.02(11)$	$-0.02(12)$
Restelektronendichte [$e\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.304 und -0.220	0.192 und -0.339

Tabelle 7.12 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (S_C, S_{Si})-**94a**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3475(2)	9135(2)	966(1)	21(1)
C(2)	4780(2)	9889(2)	861(1)	24(1)
C(3)	4785(2)	11382(2)	707(1)	29(1)
C(4)	3476(2)	12119(2)	652(1)	28(1)
C(5)	2092(2)	11411(2)	748(1)	22(1)
C(6)	715(2)	12162(2)	699(1)	29(1)
C(7)	-600(2)	11500(2)	819(1)	35(1)
C(8)	-618(2)	10024(2)	990(1)	33(1)
C(9)	685(2)	9253(2)	1032(1)	27(1)
C(10)	2091(2)	9910(2)	915(1)	19(1)
C(11)	5537(2)	6468(2)	1103(1)	21(1)
C(12)	6017(2)	5609(2)	665(1)	23(1)
C(13)	7509(2)	5190(2)	614(1)	28(1)
C(14)	8547(2)	5627(2)	999(1)	27(1)
C(15)	8101(2)	6463(2)	1437(1)	26(1)
C(16)	6610(2)	6878(2)	1489(1)	23(1)
C(17)	2221(2)	6357(2)	236(1)	33(1)
C(18)	2673(3)	8229(2)	2209(1)	42(1)
C(19)	3006(4)	7693(3)	2772(1)	64(1)

C(20)	3345(5)	6140(3)	2736(1)	76(1)
C(21)	3208(2)	5655(2)	2163(1)	31(1)
C(22A)	1604(6)	4827(5)	2173(2)	31(1)
C(22B)	2293(8)	4496(5)	1980(2)	40(1)
C(23)	1904(6)	2168(3)	2143(1)	72(1)
N	3036(2)	7016(2)	1844(1)	24(1)
O(1)	2474(2)	6141(1)	800(1)	25(1)
O(2A)	1659(5)	3471(4)	2467(1)	33(1)
O(2B)	2492(5)	3273(3)	2333(1)	41(1)
Si	3577(1)	7158(1)	1182(1)	19(1)

Tabelle 7.13 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (S_C, S_{Si}) -**94c**·BH₃. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
B	8343(5)	658(4)	6135(1)	50(1)
C(1)	7996(3)	5870(3)	5150(1)	23(1)
C(2)	6927(3)	5992(3)	4978(1)	25(1)
C(3)	7494(3)	7049(3)	4760(1)	32(1)
C(4)	9146(4)	7995(3)	4715(1)	34(1)
C(5)	10312(3)	7914(3)	4879(1)	29(1)
C(6)	12024(4)	8870(3)	4833(1)	39(1)
C(7)	13145(3)	8768(3)	4992(1)	41(1)
C(8)	12592(3)	7701(3)	5207(1)	39(1)
C(9)	10947(3)	6759(3)	5257(1)	32(1)
C(10)	9739(3)	6828(3)	5098(1)	26(1)
C(11)	7455(3)	2674(3)	5406(1)	22(1)
C(12)	7930(3)	2421(3)	5161(1)	24(1)
C(13)	7995(3)	1011(3)	5098(1)	28(1)
C(14)	7514(3)	−219(3)	5283(1)	30(1)
C(15)	7051(3)	−10(3)	5530(1)	28(1)
C(16)	7036(3)	1429(3)	5594(1)	21(1)
C(17)	6527(3)	1588(3)	5867(1)	25(1)
C(18)	9397(4)	3589(3)	6002(1)	38(1)
C(19)	7194(5)	2419(7)	6313(1)	67(1)
C(20)	3798(3)	2132(3)	5344(1)	42(1)
C(21)	2141(4)	2000(4)	5401(1)	49(1)
C(22)	2562(4)	3785(4)	5403(1)	43(1)
C(23)	4251(3)	4685(3)	5534(1)	31(1)
C(24)	4139(4)	4811(4)	5828(1)	39(1)

C(25)	3683(4)	6309(5)	6151(1)	58(1)
C(26)	8775(4)	7295(3)	5740(1)	41(1)
N(1)	5029(2)	3698(2)	5468(1)	26(1)
N(2)	7854(3)	2073(3)	6075(1)	29(1)
O(1)	7999(2)	5565(2)	5703(1)	30(1)
O(2)	3603(3)	5959(3)	5882(1)	50(1)
Si	7109(1)	4480(1)	5441(1)	21(1)

Tabelle 7.14 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (S_C, S_{Si})-**94a**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	24(1)	19(1)	19(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(2)	22(1)	24(1)	26(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(3)	26(1)	27(1)	36(1)	6(1)	5(1)	-6(1)
C(4)	37(1)	19(1)	27(1)	5(1)	4(1)	-1(1)
C(5)	30(1)	18(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(6)	36(1)	21(1)	30(1)	4(1)	-3(1)	9(1)
C(7)	30(1)	31(1)	43(1)	2(1)	-9(1)	13(1)
C(8)	23(1)	32(1)	43(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
C(9)	28(1)	22(1)	32(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(10)	24(1)	18(1)	16(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(11)	22(1)	17(1)	23(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
C(12)	27(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
C(13)	33(1)	25(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	7(1)
C(14)	23(1)	27(1)	32(1)	4(1)	2(1)	7(1)
C(15)	23(1)	28(1)	28(1)	2(1)	-5(1)	1(1)
C(16)	25(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(17)	39(1)	32(1)	28(1)	1(1)	-8(1)	2(1)
C(18)	66(2)	28(1)	33(1)	-1(1)	16(1)	6(1)
C(19)	103(2)	54(2)	34(1)	-11(1)	-3(1)	7(2)
C(20)	159(3)	38(1)	31(1)	8(1)	-25(2)	-20(2)
C(21)	39(1)	27(1)	26(1)	10(1)	2(1)	10(1)
C(22A)	40(3)	22(2)	33(2)	12(2)	-5(2)	-3(2)
C(22B)	70(4)	25(2)	26(2)	5(2)	-2(2)	-2(2)
C(23)	141(3)	41(1)	33(1)	-5(1)	-14(2)	5(2)
N	30(1)	19(1)	25(1)	3(1)	2(1)	6(1)
O(1)	27(1)	22(1)	25(1)	2(1)	-5(1)	-2(1)
O(2A)	55(2)	21(2)	22(2)	5(1)	3(2)	0(2)
O(2B)	76(3)	19(2)	26(2)	9(1)	-1(2)	4(2)
Si	20(1)	16(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	2(1)

Tabelle 7.15 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (S_C, S_{Si}) -**94c**·BH₃. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
B	57(2)	34(2)	60(2)	4(2)	−23(2)	23(2)
C(1)	31(1)	18(1)	21(1)	−4(1)	−4(1)	14(1)
C(2)	33(1)	22(1)	20(1)	−3(1)	−4(1)	14(1)
C(3)	43(1)	27(1)	23(1)	1(1)	−7(1)	16(1)
C(4)	46(2)	24(1)	24(1)	4(1)	−1(1)	12(1)
C(5)	36(1)	17(1)	29(1)	−4(1)	2(1)	9(1)
C(6)	41(2)	23(1)	42(2)	−1(1)	9(1)	7(1)
C(7)	30(1)	25(1)	59(2)	−10(1)	5(1)	6(1)
C(8)	32(1)	32(1)	54(2)	−10(1)	−7(1)	17(1)
C(9)	33(1)	24(1)	40(1)	−1(1)	−4(1)	15(1)
C(10)	30(1)	17(1)	30(1)	−5(1)	−3(1)	11(1)
C(11)	22(1)	21(1)	26(1)	0(1)	−2(1)	13(1)
C(12)	29(1)	22(1)	22(1)	1(1)	1(1)	13(1)
C(13)	36(1)	31(1)	22(1)	−5(1)	−2(1)	20(1)
C(14)	44(1)	26(1)	28(1)	−9(1)	−5(1)	24(1)
C(15)	38(1)	23(1)	26(1)	2(1)	−5(1)	17(1)
C(16)	24(1)	24(1)	17(1)	0(1)	−2(1)	13(1)
C(17)	27(1)	29(1)	21(1)	2(1)	1(1)	16(1)
C(18)	40(1)	33(1)	37(1)	1(1)	−12(1)	14(1)
C(19)	67(2)	120(4)	28(2)	−14(2)	0(2)	58(3)
C(20)	31(1)	32(1)	62(2)	−11(1)	−4(1)	16(1)
C(21)	34(2)	55(2)	54(2)	−3(2)	−2(1)	20(1)
C(22)	44(2)	70(2)	30(1)	2(1)	1(1)	40(2)
C(23)	40(1)	38(1)	26(1)	7(1)	9(1)	29(1)
C(24)	45(2)	49(2)	33(1)	−3(1)	5(1)	30(1)
C(25)	44(2)	59(2)	55(2)	−22(2)	16(2)	14(2)
C(26)	70(2)	27(1)	32(1)	−9(1)	−18(1)	28(1)
N(1)	31(1)	25(1)	25(1)	−1(1)	0(1)	17(1)
N(2)	34(1)	38(1)	20(1)	−1(1)	−1(1)	22(1)
O(1)	45(1)	26(1)	23(1)	−4(1)	−6(1)	20(1)
O(2)	62(1)	50(1)	48(1)	−5(1)	17(1)	37(1)
Si	27(1)	19(1)	19(1)	−1(1)	−2(1)	14(1)

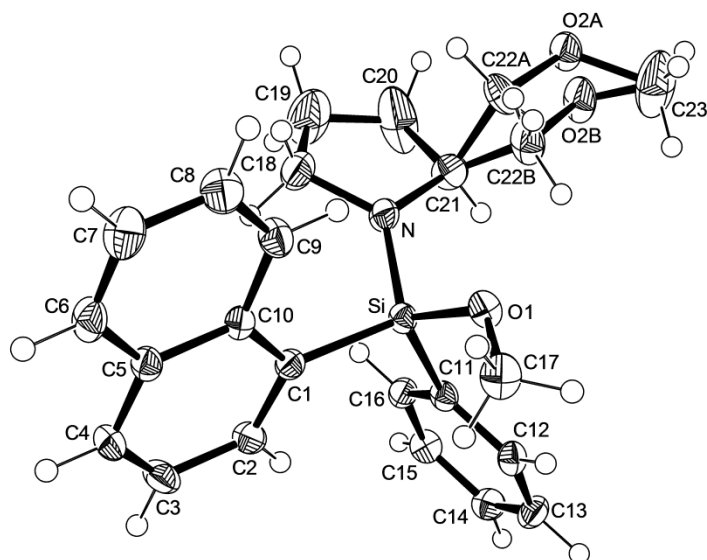


Abbildung 7.22 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von (S_C, S_{Si})-**94a** im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

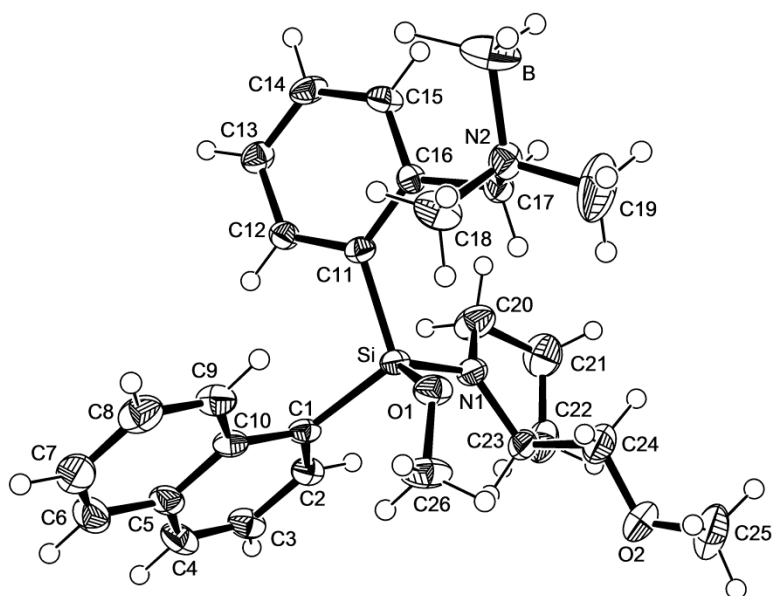


Abbildung 7.23 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von (S_C, S_{Si})-**94c**·BH₃ im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.4 (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF**Tabelle 7.16** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF.

Verbindung	(<i>S</i> _{Si})- 88e ·MeI·THF
Empirische Formel	C ₄₃ H ₄₈ INO ₃ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	809.90
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	9.1529(4)
<i>b</i> [Å]	14.3967(6)
<i>c</i> [Å]	31.3195(10)
Zellvolumen [Å ³]	4127.0(3)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.303
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.871
<i>F</i> (000)	1672
Kristallgröße [mm ³]	0.40 × 0.10 × 0.10
Messbereich θ [°]	2.32 – 26.00
Index-Breite	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Gemessene Reflexe	67733
Unabhängige Reflexe	8102 (<i>R</i> _{int} = 0.0541)
Daten / Restraints / Parameter	8102 / 0 / 455
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.000
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0384, w <i>R</i> 2 = 0.0930
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0496, w <i>R</i> 2 = 0.1001
Absoluter Strukturparameter	–0.037(15)
Restelektronendichte [<i>e</i> ·Å ⁻³]	1.179 und –1.073

Tabelle 7.17 Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²·10³) der Nichtwasserstoffatome von (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF. Die angegebenen *U*_{eq}-Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U*^{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
C(1)	6480(3)	7851(2)	1326(1)	24(1)
C(2)	7018(3)	7516(2)	922(1)	23(1)
C(3)	6833(4)	8015(2)	538(1)	28(1)
C(4)	7359(4)	7695(3)	156(1)	35(1)
C(5)	8127(4)	6851(3)	141(1)	39(1)
C(6)	8343(4)	6350(3)	503(1)	37(1)

C(7)	7780(4)	6659(3)	903(1)	30(1)
C(8)	7962(4)	6135(3)	1282(1)	36(1)
C(9)	7446(5)	6452(3)	1660(1)	39(1)
C(10)	6708(4)	7312(3)	1683(1)	28(1)
C(11)	3677(4)	8919(2)	1083(1)	24(1)
C(12)	2812(4)	9654(2)	933(1)	25(1)
C(13)	1388(4)	9488(3)	798(1)	37(1)
C(14)	814(4)	8590(3)	796(1)	41(1)
C(15)	1656(4)	7859(3)	931(1)	37(1)
C(16)	3060(4)	8024(2)	1078(1)	28(1)
C(17)	3338(4)	10655(3)	933(1)	31(1)
C(18)	5185(4)	10567(3)	341(1)	40(1)
C(19)	4182(6)	12048(3)	571(1)	55(1)
C(20)	2700(5)	10965(3)	164(1)	42(1)
C(21)	7797(4)	10097(3)	1380(1)	45(1)
C(22)	3567(3)	8944(2)	2656(1)	23(1)
C(23)	2727(4)	8210(2)	2495(1)	29(1)
C(24)	1890(4)	7665(3)	2759(1)	34(1)
C(25)	1877(4)	7827(3)	3194(1)	32(1)
C(26)	2697(4)	8539(3)	3366(1)	33(1)
C(27)	3525(4)	9094(3)	3100(1)	30(1)
C(28)	6443(3)	10014(2)	2581(1)	25(1)
C(29)	7669(4)	9447(3)	2533(1)	38(1)
C(30)	8951(4)	9642(4)	2754(2)	54(1)
C(31)	9025(5)	10390(4)	3020(2)	60(2)
C(32)	7829(5)	10966(3)	3075(1)	51(1)
C(33)	6535(4)	10771(3)	2856(1)	33(1)
C(34)	3663(3)	10727(2)	2124(1)	23(1)
C(35)	4303(4)	11598(3)	2034(1)	31(1)
C(36)	3479(4)	12327(3)	1875(1)	37(1)
C(37)	2010(4)	12211(3)	1795(1)	36(1)
C(38)	1362(4)	11373(3)	1876(1)	36(1)
C(39)	2159(4)	10633(3)	2040(1)	30(1)
C(40)	7859(9)	9865(6)	4196(2)	104(3)
C(41)	6413(10)	9561(6)	4016(2)	105(3)
C(42)	5400(11)	9796(9)	4336(5)	198(7)
C(43)	6182(11)	10114(9)	4694(3)	180(6)
I	9426(1)	2268(1)	666(1)	66(1)
N	3859(4)	11042(2)	501(1)	34(1)
O(1)	6391(3)	9850(2)	1213(1)	30(1)
O(2)	5122(2)	9051(2)	1887(1)	27(1)
O(3)	7635(5)	10320(4)	4576(2)	99(2)

Si(1)	5457(1)	8963(1)	1381(1)	22(1)
Si(2)	4708(1)	9693(1)	2303(1)	21(1)

Tabelle 7.18 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (S_{Si})-**88e**-MeI·THF. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	21(2)	30(2)	21(2)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(2)	18(2)	29(2)	21(2)	-4(1)	-2(1)	0(1)
C(3)	33(2)	28(2)	23(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(4)	42(2)	43(2)	22(2)	-4(2)	-1(2)	3(2)
C(5)	42(2)	50(2)	25(2)	-16(2)	1(2)	7(2)
C(6)	38(2)	40(2)	33(2)	-10(2)	-2(2)	14(2)
C(7)	31(2)	33(2)	25(2)	-4(2)	-3(2)	2(2)
C(8)	43(2)	34(2)	31(2)	-2(2)	-8(2)	18(2)
C(9)	52(2)	37(2)	27(2)	1(2)	-5(2)	11(2)
C(10)	31(2)	31(2)	22(2)	1(2)	3(1)	4(2)
C(11)	27(2)	28(2)	15(2)	0(1)	5(1)	2(1)
C(12)	30(2)	32(2)	14(2)	4(1)	5(1)	4(2)
C(13)	32(2)	49(2)	29(2)	9(2)	3(2)	8(2)
C(14)	24(2)	62(3)	37(2)	8(2)	-4(2)	-9(2)
C(15)	37(2)	41(2)	32(2)	2(2)	-2(2)	-14(2)
C(16)	32(2)	30(2)	23(2)	4(1)	-2(1)	-3(2)
C(17)	47(2)	30(2)	14(2)	3(1)	4(2)	8(2)
C(18)	44(2)	49(2)	26(2)	7(2)	8(2)	-2(2)
C(19)	107(4)	27(2)	31(2)	4(2)	-4(2)	-13(2)
C(20)	55(2)	44(2)	26(2)	9(2)	0(2)	4(2)
C(21)	35(2)	55(3)	45(2)	4(2)	3(2)	-18(2)
C(22)	21(2)	26(2)	22(2)	-1(1)	-1(1)	4(1)
C(23)	32(2)	32(2)	22(2)	-4(2)	3(1)	0(2)
C(24)	36(2)	31(2)	35(2)	-7(2)	3(2)	-9(2)
C(25)	33(2)	32(2)	31(2)	6(2)	8(1)	-1(2)
C(26)	39(2)	35(2)	23(2)	0(2)	3(2)	-3(2)
C(27)	34(2)	34(2)	22(2)	-2(1)	0(1)	-5(2)
C(28)	23(2)	34(2)	19(2)	7(1)	-2(1)	-2(1)
C(29)	30(2)	45(2)	39(2)	7(2)	0(2)	1(2)
C(30)	24(2)	80(4)	58(3)	24(3)	-3(2)	4(2)
C(31)	43(3)	94(4)	43(3)	27(3)	-22(2)	-28(3)
C(32)	60(3)	57(3)	34(2)	4(2)	-18(2)	-24(2)
C(33)	37(2)	41(2)	23(2)	5(2)	-7(2)	-8(2)
C(34)	25(2)	27(2)	17(2)	-2(1)	2(1)	-3(1)

C(35)	29(2)	37(2)	28(2)	0(2)	-3(2)	-6(2)
C(36)	44(2)	24(2)	43(2)	4(2)	-7(2)	-7(2)
C(37)	36(2)	30(2)	41(2)	0(2)	-5(2)	5(2)
C(38)	25(2)	39(2)	44(2)	1(2)	-4(2)	6(2)
C(39)	25(2)	29(2)	35(2)	1(2)	1(2)	-2(2)
C(40)	130(6)	125(6)	55(4)	-25(4)	-22(4)	38(5)
C(41)	141(7)	105(6)	68(4)	7(4)	-20(5)	-42(6)
C(42)	96(6)	207(12)	291(17)	-146(12)	-58(9)	24(7)
C(43)	152(8)	240(13)	148(9)	-100(9)	81(7)	-125(9)
I	92(1)	76(1)	30(1)	19(1)	17(1)	43(1)
N	51(2)	30(2)	21(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	32(1)	31(1)	27(1)	1(1)	2(1)	-7(1)
O(2)	30(1)	31(1)	19(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)
O(3)	101(3)	108(4)	89(3)	-42(3)	3(3)	-23(3)
Si(1)	24(1)	23(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Si(2)	22(1)	24(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)

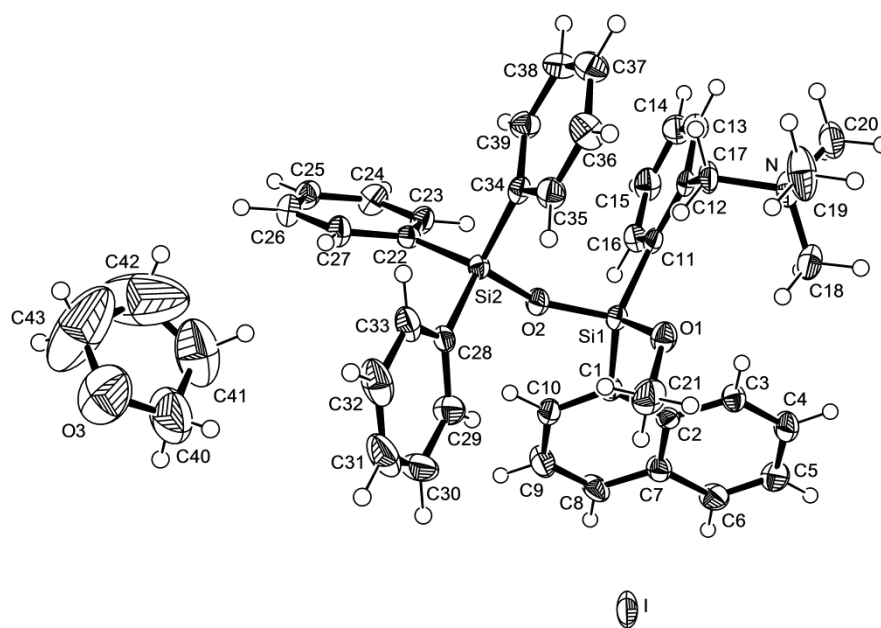


Abbildung 7.24 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von (*S*_{Si})-**88e**·MeI·THF im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.5 (S_C, S_{Si}) -101·MeI und (S_C, R_{Si}) -102·MeI

Tabelle 7.19 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S_C, S_{Si}) -101·MeI und (S_C, R_{Si}) -102·MeI.

Verbindung	(S_C, S_{Si}) -101·MeI	(S_C, R_{Si}) -102·MeI
Empirische Formel	$C_{17}H_{37}IN_2O_2Si$	$C_{17}H_{39}IN_2O_2Si_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	456.48	486.58
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_12_12_1$ (19)	$P2_1$ (4)
a [Å]	9.2153(3)	9.6125(7)
b [Å]	9.8344(3)	9.2075(5)
c [Å]	23.9066(9)	14.0463(14)
α [°]	90	90
β [°]	90	105.462(9)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2166.58(13)	1198.20(16)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 2$
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.399	1.349
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.544	1.448
$F(000)$	944	504
Kristallgröße [mm ³]	$0.40 \times 0.20 \times 0.10$	$0.40 \times 0.30 \times 0.05$
Messbereich θ [°]	2.24 – 26.99	2.31 – 26.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-30 \leq l \leq 30$	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	27526	10571
Unabhängige Reflexe	4736 ($R_{int} = 0.0466$)	4717 ($R_{int} = 0.0371$)
Daten / Restraints / Parameter	4736 / 0 / 214	4717 / 1 / 223
Goodness-of-fit an F^2	1.000	1.000
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0237$, $wR2 = 0.0569$	$R1 = 0.0369$, $wR2 = 0.0867$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0256$, $wR2 = 0.0577$	$R1 = 0.0422$, $wR2 = 0.0911$
Absoluter Strukturparameter	–0.038(14)	–0.02(2)
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.765 und –0.429	1.041 und –0.663

Tabelle 7.20 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (S_C, S_{Si}) -101·MeI. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	753(4)	6585(4)	929(2)	48(1)
C(2)	4445(3)	5828(3)	728(1)	31(1)
C(3)	5980(4)	5305(3)	839(2)	44(1)

C(4)	4046(4)	5558(3)	108(1)	47(1)
C(5)	4433(5)	7378(3)	829(2)	50(1)
C(6)	4316(3)	2304(3)	1261(1)	28(1)
C(7)	4621(4)	1466(3)	734(2)	43(1)
C(8)	3160(4)	1336(3)	447(1)	41(1)
C(9)	2136(3)	2332(3)	751(1)	26(1)
C(10)	1058(3)	1531(3)	1106(1)	27(1)
C(11)	−1029(3)	2943(4)	1154(1)	37(1)
C(12)	3445(3)	5407(2)	1919(1)	21(1)
C(13)	2538(3)	3358(3)	2447(1)	26(1)
C(14)	1943(4)	3106(3)	3036(1)	37(1)
C(15)	2304(3)	4400(3)	3371(1)	30(1)
C(16)	3022(3)	5376(3)	2948(1)	23(1)
C(17)	953(3)	5357(3)	2299(1)	31(1)
I	2891(1)	9224(1)	2352(1)	25(1)
N(1)	3100(2)	3180(2)	1097(1)	21(1)
N(2)	2485(2)	4881(2)	2381(1)	18(1)
O(1)	1420(2)	5291(2)	960(1)	29(1)
O(2)	133(2)	2319(2)	1448(1)	32(1)
Si	3058(1)	4895(1)	1168(1)	20(1)

Tabelle 7.21 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (S_C, R_{Si}) -102·MeI. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3490(5)	5734(6)	1693(4)	47(2)
C(2)	5096(5)	8862(5)	2611(4)	30(1)
C(3)	6724(7)	11089(7)	1714(5)	62(2)
C(4)	4670(7)	8960(7)	348(4)	48(2)
C(5)	3495(8)	11383(7)	1396(5)	55(2)
C(6)	8807(5)	8023(5)	2980(4)	31(1)
C(7)	9802(6)	8223(6)	2305(4)	40(1)
C(8)	8984(6)	7514(7)	1320(4)	43(1)
C(9)	8023(5)	6377(5)	1617(4)	32(1)
C(10)	8812(6)	4954(5)	1934(4)	40(1)
C(11)	10095(9)	3138(8)	1382(7)	78(2)
C(12)	6067(6)	6517(5)	4006(4)	25(1)
C(13)	6547(5)	4909(5)	5480(4)	33(1)
C(14)	7671(5)	5921(6)	6084(4)	38(1)
C(15)	8877(5)	6014(6)	5543(4)	39(1)

C(16)	8325(5)	5071(5)	4627(4)	31(1)
C(17)	6000(7)	3853(6)	3813(5)	40(2)
I	7724(1)	384(1)	5466(1)	32(1)
N(1)	7631(4)	7041(4)	2452(3)	25(1)
N(2)	6700(4)	5091(4)	4439(3)	28(1)
O(1)	5028(3)	5909(3)	1880(2)	30(1)
O(2)	9199(5)	4359(5)	1105(4)	63(1)
Si(1)	5978(1)	7058(1)	2685(1)	23(1)
Si(2)	4982(2)	10051(1)	1509(1)	39(1)

Tabelle 7.22 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(S_{\text{C}}, S_{\text{Si}})$ -**101**-MeI. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	57(2)	43(2)	44(2)	8(2)	-4(2)	32(2)
C(2)	43(2)	18(1)	31(1)	-2(1)	16(1)	-5(1)
C(3)	38(2)	38(2)	56(2)	1(2)	26(2)	-7(1)
C(4)	76(3)	36(2)	28(1)	4(1)	20(2)	-6(2)
C(5)	73(3)	21(2)	55(2)	2(1)	30(2)	-8(2)
C(6)	27(1)	22(1)	34(2)	2(1)	-2(1)	4(1)
C(7)	43(2)	33(2)	52(2)	-13(2)	4(2)	11(2)
C(8)	54(2)	36(2)	33(2)	-10(1)	6(2)	4(2)
C(9)	35(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	-4(1)	-3(1)
C(10)	28(2)	24(2)	29(2)	0(1)	-6(1)	-4(1)
C(11)	28(2)	49(2)	34(2)	4(1)	-5(1)	-2(1)
C(12)	22(1)	15(1)	24(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(13)	36(2)	19(1)	24(1)	2(1)	2(1)	-5(1)
C(14)	55(2)	29(2)	25(1)	2(1)	4(2)	-12(2)
C(15)	36(2)	31(2)	23(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(16)	22(1)	27(1)	20(1)	-6(1)	0(1)	-2(1)
C(17)	13(1)	51(2)	30(1)	4(1)	2(1)	4(1)
I	20(1)	19(1)	37(1)	3(1)	3(1)	0(1)
N(1)	22(1)	19(1)	22(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
N(2)	16(1)	20(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
O(1)	32(1)	26(1)	29(1)	4(1)	-3(1)	10(1)
O(2)	28(1)	43(1)	24(1)	3(1)	-5(1)	-5(1)
Si	22(1)	16(1)	21(1)	2(1)	3(1)	2(1)

Tabelle 7.23 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (S_C, R_{Si}) -**102**·MeI. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	23(2)	56(5)	59(4)	−4(3)	5(2)	−10(2)
C(2)	31(3)	32(2)	30(3)	2(2)	12(2)	8(2)
C(3)	68(4)	44(3)	79(5)	16(3)	25(4)	2(3)
C(4)	59(4)	53(4)	33(3)	3(3)	14(3)	18(3)
C(5)	77(5)	45(3)	48(4)	11(3)	26(3)	17(3)
C(6)	24(2)	36(3)	34(3)	−6(2)	9(2)	−9(2)
C(7)	30(3)	51(3)	39(3)	4(2)	12(2)	−12(2)
C(8)	36(3)	58(4)	40(3)	3(3)	19(2)	−9(3)
C(9)	20(2)	39(3)	36(3)	−6(2)	10(2)	−3(2)
C(10)	30(3)	47(3)	45(3)	−9(2)	14(2)	5(2)
C(11)	68(5)	65(5)	111(7)	−18(5)	40(5)	15(4)
C(12)	21(3)	25(3)	31(3)	−1(2)	11(2)	−2(2)
C(13)	31(3)	41(3)	32(3)	18(2)	16(2)	13(2)
C(14)	26(2)	57(3)	33(3)	14(2)	13(2)	12(2)
C(15)	20(2)	50(3)	46(3)	13(3)	9(2)	10(2)
C(16)	23(2)	32(3)	42(3)	9(2)	16(2)	10(2)
C(17)	43(4)	29(3)	53(4)	4(3)	21(3)	0(3)
I	19(1)	32(1)	44(1)	1(1)	9(1)	1(1)
N(1)	22(2)	29(2)	23(2)	−5(2)	5(2)	−7(2)
N(2)	24(2)	34(3)	30(2)	6(2)	12(1)	5(2)
O(1)	23(2)	34(2)	34(2)	−8(1)	9(1)	−5(1)
O(2)	57(3)	71(3)	64(3)	−16(2)	19(2)	26(3)
Si(1)	19(1)	25(1)	26(1)	1(1)	7(1)	2(1)
Si(2)	46(1)	39(1)	34(1)	7(1)	14(1)	14(1)

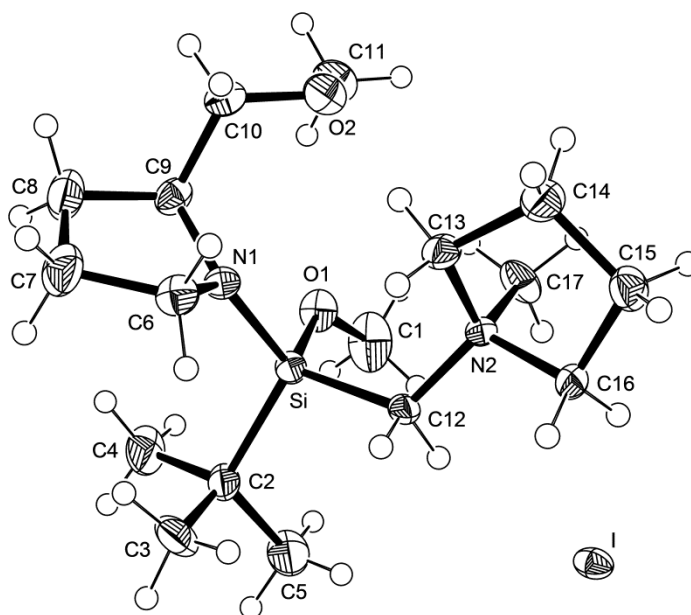


Abbildung 7.25 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von (S_C, S_{Si}) -**101**·MeI im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

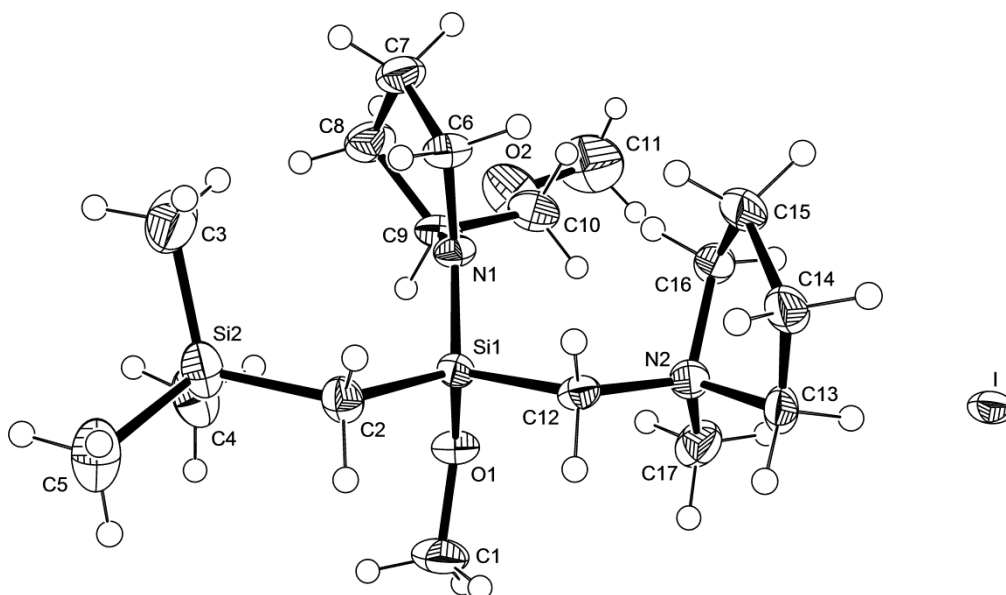


Abbildung 7.26 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von (S_C, R_{Si}) -**102**·MeI im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.6 $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})$ -**101**·*t*BuLi] und (S_C, S_{Si}) -**103**·BH₃

Die Wasserstoffatome H(1), H(2) und H(3) in (S_C, S_{Si}) -**103**·BH₃ wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Tabelle 7.24 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-101}\cdot t\text{BuLi}]$ und $(S_C, S_{Si})\text{-103}\cdot \text{BH}_3$.

Verbindung	$[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-101}\cdot t\text{BuLi}]$	$(S_C, S_{Si})\text{-103}\cdot \text{BH}_3$
Empirische Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{LiN}_2\text{O}_2\text{Si}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{OSi}$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	378.59	388.47
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_12_12_1$ (19)	$P2_1$ (4)
a [\AA]	9.579(2)	8.8358(6)
b [\AA]	12.3580(14)	14.0324(8)
c [\AA]	20.326(2)	9.4161(4)
α [$^\circ$]	90	90
β [$^\circ$]	90	96.927(5)
γ [$^\circ$]	90	90
Zellvolumen [\AA^3]	2406.1(7)	1158.96(11)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 2$
Berechnete Dichte ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.045	1.113
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.112	0.115
$F(000)$	840	428
Kristallgröße [mm^3]	$0.20 \times 0.20 \times 0.10$	$0.30 \times 0.20 \times 0.10$
Messbereich θ [$^\circ$]	2.35 – 25.00	2.18 – 25.99
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 7$ $-8 \leq k \leq 14$ $-21 \leq l \leq 24$	$-10 \leq h \leq 10$ $-17 \leq k \leq 17$ $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	8598	25255
Unabhängige Reflexe	4257 ($R_{\text{int}} 0.0586$)	4546 ($R_{\text{int}} 0.0578$)
Daten / Restraints / Parameter	4257 / 0 / 243	4546 / 1 / 260
Goodness-of-fit an F^2	0.859	1.000
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0480$, $wR2 = 0.0383$	$R1 = 0.0394$, $wR2 = 0.0950$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1281$, $wR2 = 0.0432$	$R1 = 0.0482$, $wR2 = 0.1011$
Absoluter Strukturparameter	–0.04(12)	–0.01(11)
Restelektronendichte [$e\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.299 und –0.238	0.224 und –0.182

Tabelle 7.25 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-101}\cdot t\text{BuLi}]$. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2946(3)	1576(2)	4886(1)	38(1)
C(2)	2540(3)	–1173(3)	4511(2)	31(1)
C(3)	966(3)	–947(2)	4525(2)	49(1)
C(4)	2759(3)	–2299(2)	4191(2)	46(1)

C(5)	3101(3)	−1194(2)	5224(1)	44(1)
C(6)	5974(3)	−1091(2)	4072(2)	34(1)
C(7)	7485(3)	−734(2)	4064(2)	49(1)
C(8)	7459(3)	393(2)	4343(2)	38(1)
C(9)	6075(3)	855(2)	4089(2)	30(1)
C(10)	6300(3)	1398(2)	3434(2)	34(1)
C(11)	5221(3)	2264(2)	2540(2)	57(1)
C(12)	2741(3)	−132(2)	3130(1)	32(1)
C(13)	1957(3)	858(2)	2164(2)	45(1)
C(14)	952(3)	1784(3)	2006(2)	54(1)
C(15)	34(3)	1861(3)	2631(2)	46(1)
C(16)	605(3)	978(2)	3093(2)	40(1)
C(17)	2649(4)	3800(3)	3529(2)	41(1)
C(18)	1342(3)	4020(2)	3934(1)	48(1)
C(19)	3905(3)	4237(2)	3908(2)	52(1)
C(20)	2528(3)	4457(2)	2897(1)	65(1)
Li	3049(5)	2144(4)	3443(3)	34(2)
N(1)	5150(2)	−96(2)	4069(1)	25(1)
N(2)	2080(2)	865(2)	2883(1)	29(1)
O(1)	2874(2)	1154(2)	4233(1)	25(1)
O(2)	5018(2)	1762(2)	3170(1)	36(1)
Si	3376(1)	−65(1)	4009(1)	28(1)

Tabelle 7.26 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (S_C, S_{Si}) -**103**·BH₃. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
B	12838(3)	7895(2)	3025(3)	37(1)
C(1)	8454(2)	7045(2)	6121(2)	26(1)
C(2)	7214(2)	7703(2)	6594(2)	34(1)
C(3)	9588(3)	6778(2)	7428(2)	35(1)
C(4)	7682(3)	6122(2)	5531(2)	33(1)
C(5)	10156(3)	8917(2)	5424(2)	29(1)
C(6)	11202(3)	8994(2)	6800(2)	28(1)
C(7)	10663(3)	9263(2)	8072(2)	36(1)
C(8)	11636(3)	9338(2)	9341(2)	42(1)
C(9)	13171(3)	9162(2)	9358(3)	45(1)
C(10)	13726(3)	8899(2)	8118(3)	46(1)
C(11)	12761(3)	8824(2)	6849(2)	37(1)
C(12)	7223(2)	7217(2)	2433(2)	30(1)

C(13)	6948(3)	7552(2)	872(2)	38(1)
C(14)	7831(3)	8478(2)	814(2)	33(1)
C(15)	8140(2)	8816(2)	2373(2)	28(1)
C(16)	6861(2)	9432(2)	2777(2)	28(1)
C(17)	5698(3)	10929(2)	2241(3)	42(1)
C(18)	11142(2)	6871(2)	4485(2)	26(1)
C(19)	13081(2)	6080(2)	3214(2)	32(1)
C(20)	13338(3)	5900(2)	1668(2)	37(1)
C(21)	11925(3)	6314(2)	761(2)	41(1)
C(22)	10904(3)	6679(2)	1843(2)	35(1)
N(1)	8266(2)	7919(1)	3196(2)	26(1)
N(2)	11960(2)	6888(1)	3175(2)	26(1)
O	6891(2)	10302(1)	2006(2)	43(1)
Si	9477(1)	7700(1)	4732(1)	23(1)

Tabelle 7.27 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-101}\cdot t\text{BuLi}]$. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	38(2)	31(2)	44(3)	3(2)	3(2)	1(2)
C(2)	20(2)	33(2)	41(2)	8(2)	4(2)	3(2)
C(3)	29(2)	60(3)	59(3)	24(2)	7(2)	-11(2)
C(4)	37(2)	35(2)	65(3)	12(2)	0(2)	-6(2)
C(5)	48(3)	38(2)	45(2)	12(2)	6(2)	-10(2)
C(6)	21(2)	39(2)	42(2)	-1(2)	0(2)	4(2)
C(7)	34(3)	52(2)	60(3)	9(2)	-7(3)	13(2)
C(8)	17(2)	50(3)	47(2)	-6(2)	-4(2)	-7(2)
C(9)	30(2)	25(2)	36(2)	-10(2)	8(2)	4(2)
C(10)	22(2)	30(2)	50(3)	0(2)	4(2)	-13(2)
C(11)	56(3)	57(3)	57(3)	32(2)	16(3)	15(2)
C(12)	33(2)	30(2)	34(2)	2(2)	1(2)	7(2)
C(13)	48(3)	50(2)	37(2)	5(2)	0(2)	6(2)
C(14)	51(3)	74(3)	37(3)	18(2)	-4(2)	-5(2)
C(15)	36(2)	55(3)	47(3)	8(2)	-11(2)	5(2)
C(16)	26(2)	53(3)	42(2)	14(2)	-3(2)	7(2)
C(17)	47(3)	45(2)	31(2)	9(2)	7(2)	17(2)
C(18)	49(2)	53(2)	41(2)	0(2)	-6(2)	15(2)
C(19)	52(2)	41(2)	64(3)	10(2)	13(3)	4(2)
C(20)	98(3)	45(2)	52(3)	14(2)	16(3)	25(2)
Li	28(4)	36(3)	37(4)	1(3)	8(3)	3(3)
N(1)	20(1)	19(1)	37(2)	5(2)	3(2)	-2(2)

N(2)	29(2)	37(2)	21(2)	4(2)	6(2)	5(2)
O(1)	24(1)	28(1)	23(1)	1(1)	1(1)	5(1)
O(2)	29(2)	36(1)	42(2)	20(1)	9(2)	6(1)
Si	21(1)	30(1)	33(1)	3(1)	-1(1)	0(1)

Tabelle 7.28 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (S_C, S_{Si}) -**103**·BH₃. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
B	43(2)	30(2)	39(1)	-2(1)	16(1)	-6(1)
C(1)	31(1)	24(1)	25(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(2)	40(1)	33(1)	32(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
C(3)	41(1)	37(1)	28(1)	9(1)	5(1)	1(1)
C(4)	38(1)	27(1)	34(1)	4(1)	8(1)	-2(1)
C(5)	37(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(6)	38(1)	20(1)	27(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(7)	42(1)	33(1)	34(1)	-7(1)	4(1)	-3(1)
C(8)	59(2)	42(1)	26(1)	-5(1)	4(1)	-6(1)
C(9)	56(2)	38(2)	37(1)	-4(1)	-13(1)	-2(1)
C(10)	38(1)	42(1)	54(2)	-9(1)	-7(1)	-1(1)
C(11)	38(1)	37(1)	36(1)	-8(1)	4(1)	-5(1)
C(12)	31(1)	30(1)	29(1)	-6(1)	1(1)	-2(1)
C(13)	44(1)	43(2)	27(1)	-3(1)	0(1)	-2(1)
C(14)	35(1)	39(1)	25(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(15)	32(1)	27(1)	27(1)	7(1)	3(1)	2(1)
C(16)	32(1)	27(1)	25(1)	5(1)	2(1)	4(1)
C(17)	49(2)	35(1)	43(1)	3(1)	7(1)	15(1)
C(18)	28(1)	26(1)	24(1)	4(1)	4(1)	0(1)
C(19)	30(1)	31(1)	34(1)	1(1)	2(1)	8(1)
C(20)	36(1)	38(1)	36(1)	-10(1)	5(1)	4(1)
C(21)	40(1)	53(2)	30(1)	-9(1)	2(1)	7(1)
C(22)	33(1)	41(1)	27(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
N(1)	30(1)	23(1)	25(1)	2(1)	1(1)	0(1)
N(2)	29(1)	25(1)	23(1)	0(1)	4(1)	3(1)
O	48(1)	31(1)	53(1)	15(1)	21(1)	14(1)
Si	27(1)	21(1)	20(1)	1(1)	3(1)	1(1)

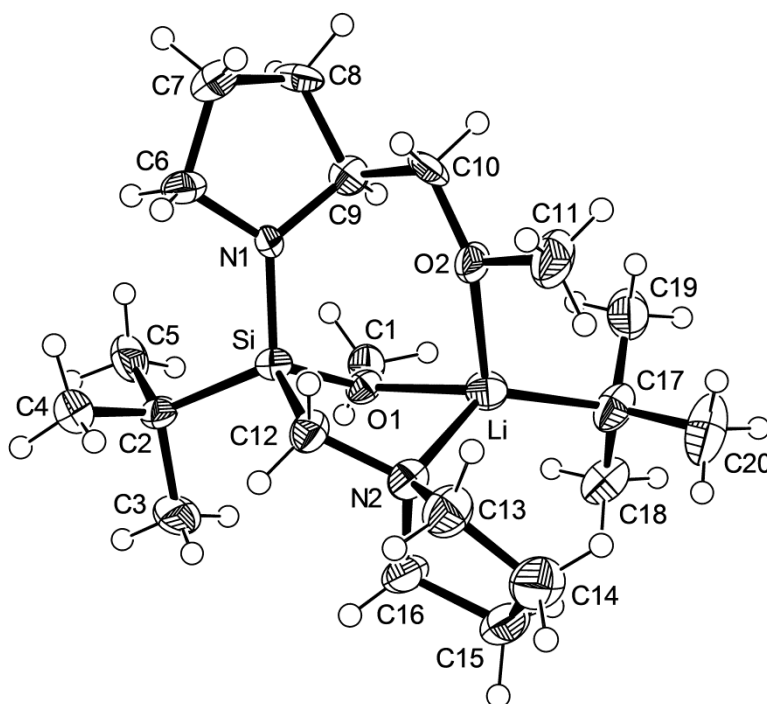


Abbildung 7.27 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-101} \cdot t\text{BuLi}]$ im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

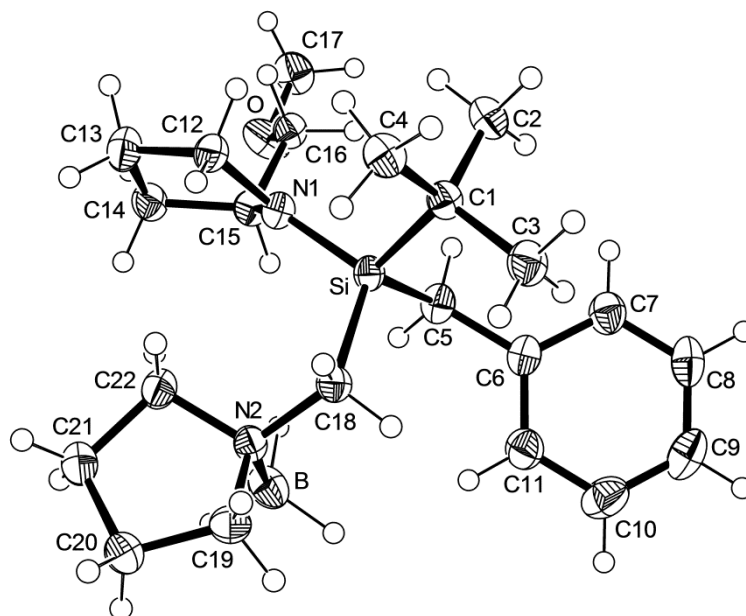


Abbildung 7.28 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von $(S_C, S_{Si})\text{-103} \cdot \text{BH}_3$ im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.7 [(u)-105]₂

Die Wasserstoffatome H(11A), H(11B) und H(11C) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Tabelle 7.29 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von [(u)-105]₂.

Verbindung	[(u)-105] ₂
Empirische Formel	C ₂₈ H ₆₂ Li ₂ N ₄ O ₂ Si ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	613.06
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /n (14)
a [Å]	10.8680(5)
b [Å]	8.7169(4)
c [Å]	19.4810(9)
β [°]	100.877(5)
Zellvolumen [Å ³]	1812.38(14)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.123
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.193
F(000)	672
Kristallgröße [mm ³]	0.40 × 0.30 × 0.30
Messbereich θ [°]	2.35 – 25.99
Index-Breite	-13 ≤ h ≤ 12 -10 ≤ k ≤ 10 -22 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	12412
Unabhängige Reflexe	3564 (R _{int} = 0.0265)
Daten / Restraints / Parameter	3564 / 0 / 196
Goodness-of-fit an F ²	1.000
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1152
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1197
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.391 und -0.426

Tabelle 7.30 Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²·10³) der Nichtwasserstoffatome von [(u)-105]₂. Die angegebenen U_{eq}-Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(1)	5015(2)	7927(2)	1155(1)	24(1)
C(2)	7227(2)	7205(2)	1271(1)	34(1)
C(3)	8465(2)	7850(3)	1628(1)	41(1)

C(4)	8133(2)	8796(3)	2229(1)	41(1)
C(5)	6708(2)	8890(3)	2075(1)	30(1)
C(6)	3747(2)	10102(3)	2384(1)	48(1)
C(7)	2735(2)	10313(3)	2822(1)	49(1)
C(8)	1540(3)	10160(5)	2332(2)	88(1)
C(9)	1785(2)	10195(4)	1637(1)	59(1)
C(10)	2765(2)	9306(2)	151(1)	20(1)
C(11)	1519(3)	7440(4)	−1103(1)	48(1)
C(12)	2714(2)	5771(2)	186(1)	33(1)
C(13)	305(2)	7453(3)	135(2)	45(1)
C(14)	4327(2)	12518(2)	889(1)	33(1)
Li	6314(3)	10301(4)	692(2)	27(1)
N(1)	6338(2)	8428(2)	1339(1)	21(1)
N(2)	3090(2)	9825(2)	1673(1)	28(1)
O	4816(1)	10997(1)	961(1)	23(1)
Si(1)	3799(1)	9512(1)	968(1)	19(1)
Si(2)	1871(1)	7587(1)	−126(1)	23(1)

Tabelle 7.31 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(u)\text{-105}]_2$. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	25(1)	24(1)	24(1)	6(1)	3(1)	2(1)
C(2)	34(1)	38(1)	30(1)	5(1)	3(1)	18(1)
C(3)	26(1)	60(2)	36(1)	9(1)	4(1)	17(1)
C(4)	25(1)	68(2)	26(1)	4(1)	−1(1)	1(1)
C(5)	26(1)	47(1)	19(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(6)	32(1)	94(2)	21(1)	−15(1)	9(1)	−7(1)
C(7)	44(2)	79(2)	28(1)	−14(1)	18(1)	−5(1)
C(8)	38(2)	181(4)	49(2)	−30(2)	21(2)	11(2)
C(9)	25(1)	119(2)	34(1)	−19(2)	11(1)	9(2)
C(10)	20(1)	24(1)	18(1)	2(1)	3(1)	5(1)
C(11)	56(2)	56(2)	26(1)	−8(1)	−2(1)	−7(2)
C(12)	34(1)	26(1)	41(1)	−5(1)	9(1)	−2(1)
C(13)	29(1)	44(1)	67(2)	−8(1)	20(1)	−7(1)
C(14)	37(1)	20(1)	42(1)	1(1)	8(1)	5(1)
Li	23(2)	34(2)	24(2)	6(2)	5(1)	2(1)
N(1)	21(1)	28(1)	15(1)	2(1)	2(1)	5(1)
N(2)	20(1)	46(1)	18(1)	−5(1)	7(1)	−2(1)
O	22(1)	20(1)	28(1)	1(1)	7(1)	2(1)
Si(1)	19(1)	23(1)	15(1)	1(1)	6(1)	1(1)

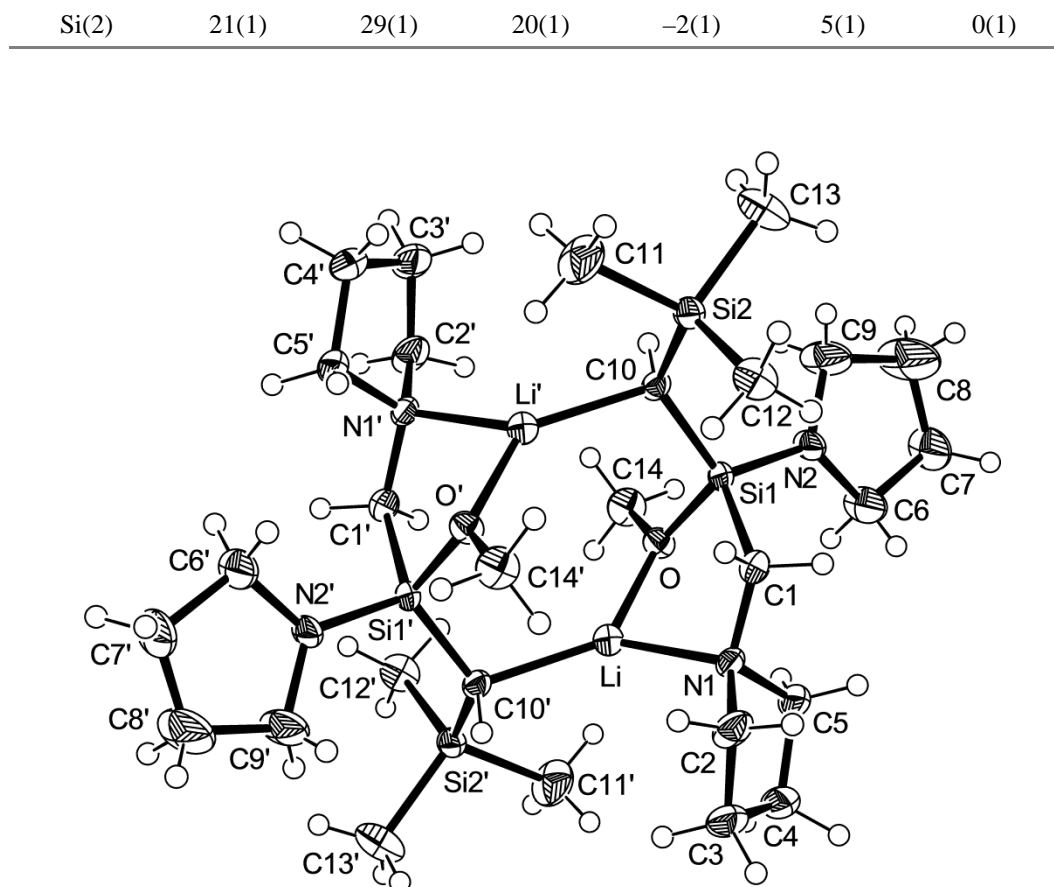


Abbildung 7.29 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von $[(u)\text{-105}]_2$ im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.4.8 $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ und $[(S_C)\text{-92} \cdot Me_3SiCH_2Li]_2$

Die Wasserstoffatome H(14) und H(31) in $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ sowie die Wasserstoffatome H(13A) und H(13B) in $[(S_C)\text{-92} \cdot Me_3SiCH_2Li]_2$ wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Tabelle 7.32 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ und $[(S_C)\text{-92} \cdot Me_3SiCH_2Li]_2$.

Verbindung	$[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$	$[(S_C)\text{-92} \cdot Me_3SiCH_2Li]_2$
Empirische Formel	$C_{39}H_{84}Li_2N_2O_4Si_4$	$C_{32}H_{76}Li_2N_2O_6Si_4$
Formelmasse $[g \cdot mol^{-1}]$	771.32	711.19
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	$P2_12_12_1$ (19)	$P4_12_12$
a [Å]	14.2611(6)	9.3843(2)

b [Å]	17.3092(5)	9.3843(2)
c [Å]	18.8689(7)	51.040(2)
Zellvolumen [Å ³]	4657.8(3)	4494.9(2)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.100	1.051
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.164	0.169
$F(000)$	1704	1568
Kristallgröße [mm ³]	$0.40 \times 0.20 \times 0.20$	$0.30 \times 0.20 \times 0.20$
Messbereich θ [°]	2.35 – 26.00	2.21 – 25.99
Index-Breite	$-17 \leq h \leq 17$ $-21 \leq k \leq 21$ $-23 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11$ $-7 \leq k \leq 11$ $-62 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	39646	21183
Unabhängige Reflexe	9151 ($R_{\text{int}} 0.0301$)	4429 ($R_{\text{int}} = 0.0399$)
Daten / Restraints / Parameter	9151 / 0 / 480	4429 / 0 / 225
Goodness-of-fit an F^2	1.000	1.000
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0364$, $wR2 = 0.0999$	$R1 = 0.0443$, $wR2 = 0.1041$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0404$, $wR2 = 0.1033$	$R1 = 0.0493$, $wR2 = 0.1067$
Absoluter Strukturparameter	0.03(8)	0.06(13)
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.647 und -0.276	0.221 und -0.195

Tabelle 7.33 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{110}]_2 \cdot C_5H_{12}$. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3155(2)	3783(1)	-324(1)	40(1)
C(2)	2051(2)	2402(1)	513(1)	26(1)
C(3)	1462(2)	2276(1)	-161(1)	35(1)
C(4)	1429(2)	1423(1)	-378(1)	38(1)
C(5)	1057(2)	924(1)	217(2)	42(1)
C(6)	1650(2)	1023(1)	880(1)	34(1)
C(7)	1680(2)	1869(1)	1106(1)	29(1)
C(8)	3947(2)	3092(1)	1331(1)	36(1)
C(9)	4023(2)	2392(1)	1815(2)	46(1)
C(10)	3480(2)	2630(1)	2481(1)	43(1)
C(11)	2879(2)	3339(1)	2252(1)	29(1)
C(12)	3210(2)	4031(1)	2671(1)	32(1)
C(13)	2937(2)	5320(1)	2982(1)	42(1)
C(14)	1119(1)	3948(1)	1189(1)	21(1)
C(15)	-806(2)	4703(1)	1127(1)	38(1)
C(16)	-2(2)	4013(1)	-212(1)	40(1)
C(17)	-737(2)	3001(1)	952(1)	37(1)

C(18)	386(2)	6012(1)	−476(1)	30(1)
C(19)	1442(1)	7466(1)	310(1)	24(1)
C(20)	1762(2)	8052(1)	874(1)	31(1)
C(21)	1723(2)	8884(1)	595(2)	43(1)
C(22)	2299(2)	8969(1)	−77(2)	44(1)
C(23)	1998(2)	8398(1)	−638(1)	40(1)
C(24)	2037(2)	7568(1)	−363(1)	29(1)
C(25)	−503(1)	6820(1)	1085(1)	27(1)
C(26)	−629(2)	7568(1)	1500(1)	40(1)
C(27)	−118(2)	7426(1)	2194(1)	33(1)
C(28)	502(1)	6696(1)	2063(1)	24(1)
C(29)	150(2)	6053(1)	2538(1)	28(1)
C(30)	442(2)	4811(1)	2986(1)	41(1)
C(31)	2326(1)	5980(1)	1131(1)	20(1)
C(32)	4170(2)	6942(1)	929(1)	38(1)
C(33)	3545(2)	5832(1)	−206(1)	37(1)
C(34)	4282(2)	5254(1)	1194(1)	39(1)
C(35)	2993(3)	7635(2)	2780(2)	80(1)
C(36)	2795(4)	8539(4)	2679(3)	124(2)
C(37)	3574(5)	8909(4)	2407(3)	134(2)
C(38)	3566(7)	9790(4)	2189(5)	214(5)
C(39)	3224(6)	10292(5)	2635(5)	182(3)
Li(1)	1750(2)	4934(2)	454(2)	28(1)
Li(2)	1707(2)	4993(2)	1788(2)	26(1)
N(1)	3021(1)	3421(1)	1482(1)	26(1)
N(2)	413(1)	6526(1)	1306(1)	21(1)
O(1)	2451(1)	3991(1)	171(1)	25(1)
O(2)	2645(1)	4695(1)	2542(1)	31(1)
O(3)	1065(1)	5859(1)	59(1)	23(1)
O(4)	740(1)	5387(1)	2497(1)	29(1)
Si(1)	2120(1)	3430(1)	864(1)	21(1)
Si(2)	−39(1)	3907(1)	781(1)	26(1)
Si(3)	1356(1)	6470(1)	724(1)	18(1)
Si(4)	3515(1)	6013(1)	780(1)	25(1)

Tabelle 7.34 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von $[(S_C)\text{-92}\cdot\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	9288(3)	−759(3)	8940(1)	37(1)

C(2)	10889(4)	−506(5)	8933(1)	94(2)
C(3)	8661(5)	−634(4)	8663(1)	73(1)
C(4)	9013(3)	−2281(3)	9036(1)	47(1)
C(5)	8356(3)	3443(2)	9140(1)	46(1)
C(6)	10236(3)	1140(3)	9552(1)	38(1)
C(7)	5644(3)	925(3)	8964(1)	48(1)
C(8)	4455(3)	1668(3)	9114(1)	56(1)
C(9)	4216(3)	666(4)	9343(1)	54(1)
C(10)	5722(2)	52(2)	9406(1)	30(1)
C(11)	5616(2)	−1529(2)	9460(1)	33(1)
C(12)	6886(3)	−3530(3)	9617(1)	44(1)
C(13)	7782(3)	319(3)	10145(1)	30(1)
C(14)	5831(3)	2315(3)	10482(1)	52(1)
C(15)	4493(3)	454(3)	10089(1)	44(1)
C(16)	6342(3)	2960(2)	9911(1)	40(1)
Li	8275(4)	−804(4)	9778(1)	28(1)
N	6597(2)	414(2)	9175(1)	31(1)
O(1)	8934(2)	457(2)	9467(1)	23(1)
O(2)	8858(2)	2118(2)	9037(1)	35(1)
O(3)	6916(2)	−2025(2)	9570(1)	30(1)
Si(1)	8394(1)	570(1)	9160(1)	25(1)
Si(2)	6200(1)	1451(1)	10155(1)	26(1)

Tabelle 7.35 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-}\mathbf{110}]_2 \cdot C_5H_{12}$. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	48(1)	32(1)	40(1)	7(1)	22(1)	12(1)
C(2)	31(1)	17(1)	28(1)	−1(1)	3(1)	2(1)
C(3)	42(1)	28(1)	34(1)	−3(1)	−2(1)	1(1)
C(4)	40(1)	32(1)	43(1)	−12(1)	−7(1)	2(1)
C(5)	33(1)	24(1)	67(2)	−9(1)	2(1)	−2(1)
C(6)	34(1)	18(1)	49(1)	3(1)	7(1)	−1(1)
C(7)	34(1)	21(1)	34(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(8)	26(1)	37(1)	43(1)	−2(1)	0(1)	9(1)
C(9)	40(1)	38(1)	60(2)	5(1)	−3(1)	14(1)
C(10)	52(2)	35(1)	41(1)	7(1)	−13(1)	11(1)
C(11)	30(1)	27(1)	30(1)	5(1)	−3(1)	3(1)
C(12)	33(1)	35(1)	30(1)	2(1)	−7(1)	7(1)
C(13)	55(2)	39(1)	33(1)	−12(1)	−10(1)	12(1)
C(14)	20(1)	21(1)	24(1)	−2(1)	2(1)	0(1)

C(15)	23(1)	28(1)	62(2)	−5(1)	−2(1)	2(1)
C(16)	50(1)	32(1)	39(1)	−1(1)	−15(1)	0(1)
C(17)	27(1)	26(1)	57(2)	0(1)	−7(1)	−5(1)
C(18)	33(1)	30(1)	25(1)	−3(1)	−4(1)	1(1)
C(19)	24(1)	20(1)	28(1)	6(1)	1(1)	1(1)
C(20)	31(1)	21(1)	39(1)	−1(1)	2(1)	−1(1)
C(21)	39(1)	21(1)	69(2)	3(1)	12(1)	−1(1)
C(22)	35(1)	25(1)	72(2)	13(1)	11(1)	0(1)
C(23)	26(1)	42(1)	51(1)	25(1)	5(1)	−1(1)
C(24)	29(1)	29(1)	29(1)	7(1)	0(1)	−2(1)
C(25)	22(1)	29(1)	31(1)	0(1)	−1(1)	7(1)
C(26)	39(1)	38(1)	42(1)	−4(1)	−1(1)	18(1)
C(27)	43(1)	25(1)	32(1)	−5(1)	4(1)	10(1)
C(28)	25(1)	25(1)	22(1)	−2(1)	4(1)	5(1)
C(29)	31(1)	27(1)	26(1)	2(1)	6(1)	9(1)
C(30)	51(1)	35(1)	36(1)	14(1)	17(1)	10(1)
C(31)	20(1)	21(1)	20(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(32)	23(1)	34(1)	57(2)	2(1)	8(1)	−6(1)
C(33)	44(1)	33(1)	34(1)	2(1)	14(1)	5(1)
C(34)	25(1)	39(1)	53(2)	11(1)	3(1)	7(1)
C(35)	85(3)	85(3)	72(2)	−12(2)	−7(2)	−1(2)
C(36)	95(3)	195(6)	82(3)	−47(4)	−38(3)	34(4)
C(37)	171(6)	129(5)	103(4)	−1(4)	−56(4)	−4(5)
C(38)	262(9)	125(5)	254(10)	−101(6)	−163(9)	95(6)
C(39)	215(8)	154(6)	177(7)	−31(6)	−24(7)	12(6)
Li(1)	33(2)	22(2)	28(2)	−3(1)	1(1)	3(1)
Li(2)	30(2)	24(2)	25(2)	1(1)	3(1)	2(1)
N(1)	23(1)	26(1)	28(1)	0(1)	1(1)	2(1)
N(2)	19(1)	23(1)	21(1)	0(1)	2(1)	3(1)
O(1)	30(1)	21(1)	24(1)	2(1)	7(1)	2(1)
O(2)	38(1)	28(1)	27(1)	−2(1)	−5(1)	7(1)
O(3)	26(1)	20(1)	21(1)	−2(1)	−2(1)	2(1)
O(4)	34(1)	26(1)	28(1)	7(1)	9(1)	10(1)
Si(1)	23(1)	16(1)	23(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Si(2)	23(1)	20(1)	36(1)	−2(1)	−6(1)	0(1)
Si(3)	20(1)	16(1)	19(1)	1(1)	1(1)	1(1)
Si(4)	20(1)	23(1)	31(1)	3(1)	6(1)	1(1)

Tabelle 7.36 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(S_C)\text{-92} \cdot \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}]_2$. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	52(2)	35(1)	24(1)	−8(1)	10(1)	−6(1)
C(2)	61(2)	97(3)	123(4)	−67(3)	52(2)	−19(2)
C(3)	144(4)	53(2)	22(1)	−11(1)	9(2)	10(2)
C(4)	71(2)	37(1)	33(1)	−7(1)	4(1)	11(1)
C(5)	76(2)	25(1)	38(2)	5(1)	2(1)	−4(1)
C(6)	42(1)	39(1)	34(1)	5(1)	−13(1)	−16(1)
C(7)	55(2)	52(2)	35(2)	14(1)	−21(1)	−1(1)
C(8)	48(2)	62(2)	58(2)	19(2)	−22(2)	11(1)
C(9)	36(2)	64(2)	62(2)	17(2)	−15(1)	10(1)
C(10)	24(1)	38(1)	28(1)	8(1)	−6(1)	1(1)
C(11)	30(1)	37(1)	31(1)	3(1)	−8(1)	−9(1)
C(12)	58(2)	27(1)	48(2)	7(1)	−2(1)	−5(1)
C(13)	33(1)	34(1)	23(1)	3(1)	−1(1)	6(1)
C(14)	71(2)	45(2)	40(2)	−10(1)	17(2)	1(1)
C(15)	33(1)	51(2)	47(2)	9(1)	8(1)	−5(1)
C(16)	46(1)	29(1)	45(2)	10(1)	4(1)	2(1)
Li	30(2)	32(2)	20(2)	4(2)	−2(2)	3(1)
N	36(1)	35(1)	21(1)	8(1)	−8(1)	−1(1)
O(1)	28(1)	27(1)	14(1)	−2(1)	−3(1)	−5(1)
O(2)	57(1)	30(1)	19(1)	4(1)	5(1)	−9(1)
O(3)	35(1)	24(1)	31(1)	5(1)	−6(1)	−2(1)
Si(1)	36(1)	25(1)	13(1)	0(1)	0(1)	−4(1)
Si(2)	30(1)	26(1)	23(1)	2(1)	7(1)	3(1)

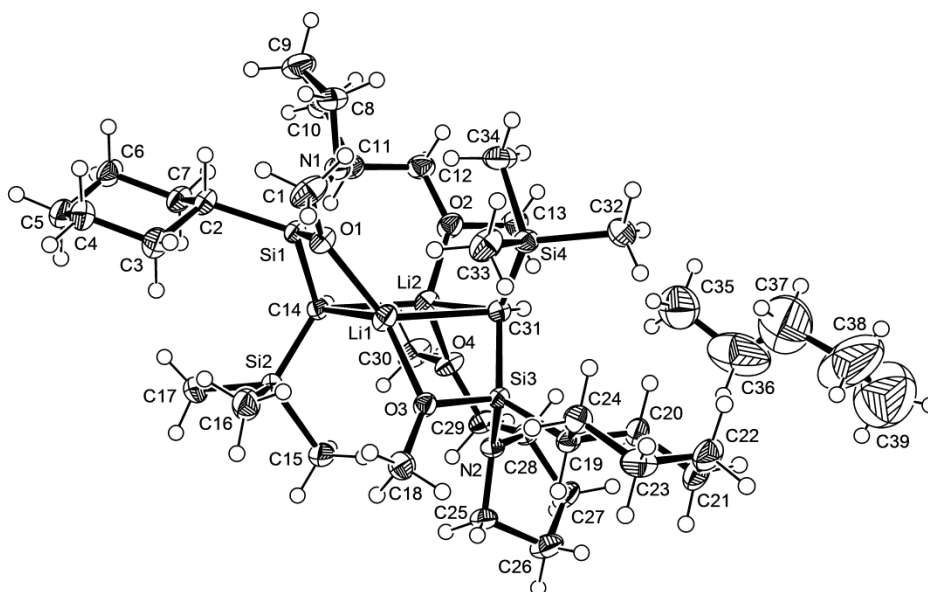


Abbildung 7.30 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von $[(S_C, S_C, R_{Si})\text{-110}]_2 \cdot C_5H_{12}$ im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

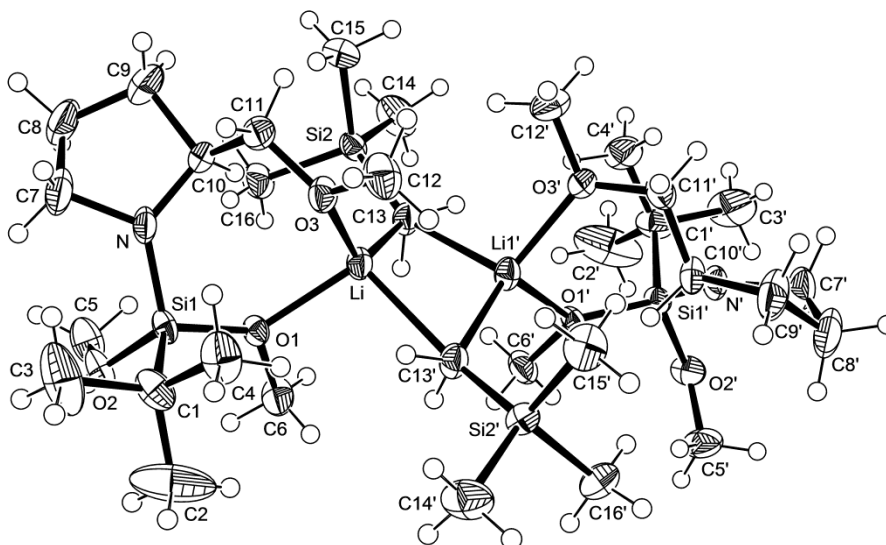


Abbildung 7.31 Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von $[(S_C)\text{-92} \cdot Me_3SiCH_2Li]_2$ im Kristall (Ortep-Darstellung^[103]) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Das Nummerierungsschema der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel und ausgewählte Beispiele zum Einsatz von Organosiliciumverbindungen in Kreuzkupplungsreaktionen: a) K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6051-6054; b) K. Shibata, K. Miyazawa, Y. Goto, *Chem. Commun.* **1997**, 1309-1310; c) S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 835-846; d) J.-Y. Lee, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5616-5617; e) S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 4; f) A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1715-1727; g) Y. Nakao, H. Imanaka, A. K. Sahoo, A. Yada, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6952-6953; h) N. A. Strotman, S. Sommer, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3626-3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3556-3558; i) Y. Nakao, J. Chen, M. Tanaka, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11694-11695; j) H. Hachiya, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2248-2251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2202-2205; k) S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3040-3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2978-2986; l) A. Tsubouchi, D. Muramatsu, T. Takeda, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12951-12954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12719-12722.
- [2] Repräsentative Beispiele der Synthese und Anwendung von Allylsilanen: a) A. W. Schmidt, H.-J. Knölker, *Synlett* **2010**, 2207-2239; b) M. S. Dowling, C. D. Vanderwal, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6908-6922; c) M. Binanzer, G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4360-4364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4264-4268; d) N. M. Leonard, K. A. Woerpel, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6915-6923; e) N. V. Hanhan, N. R. Ball-Jones, N. T. Tran, A. K. Franz, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1013-1016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 989-992; f) N. Saito, A. Kobayashi, Y. Sato, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1254-1257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1228-1231; g) L. B. Delvos, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4748-4751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4650-4653; h) P. Smirnov, J. Mathew, A. Nijs, E. Katan, M. Karni, C. Bolm, Y. Apeloig, I. Marek, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13962-13966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13717-13721.
- [3] Ausgewählte, jüngste Arbeiten auf dem Gebiet der Aktivierung von Silicium-Bor-Inter-elementbindungen: a) C. Walter, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5803-5805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5675-5677; b) C. Walter, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3878-3880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3818-3820; c) T. Fujihara, Y. Tani, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11655-11658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11487-11490; d) M. Oestreich, E. Hartmann, M. Mewald, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 402-441; e) V. Cirriez, C. Rasson, T. Hermant, J. Petriguet, J. Díaz Álvarez, K. Robeyns, O. Riant, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1829-1832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1785-1788; f) C. Zarate, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2014**, 136, 2236-2239; g) A. Hensel, K. Nagura, L. B. Delvos, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5064-5067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4964-4967; h) R. Shintani, R. Fujie, M. Takeda, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6664-6667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6546-6549.
- [4] Arbeiten zu intramolekularen, silanolvermittelten C–H-Funktionalisierungen: a) C. Huang, B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12406-12409; b) C. Huang, N. Ghavtadze, B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17630-17633; c) C. Wang, H. Ge, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14371-14374; d) Highlight: M. Mewald, J. A. Schiffner, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1797-1799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1763-1765.
- [5] Ausgewählte Beispiele für den Einsatz von siliciumorganischen Reagenzien in der Natur- und Wirkstoffsynthese: a) E. Hartmann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6331-6334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6195-6198; b) R. Matsui, K. Seto, Y. Sato, T. Suzuki, A. Nakazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 706-709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 680-683; c) N. Matsuda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11997-12001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11827-11831.
- [6] Ausgewählte Arbeiten zur stereoselektiven Silylierung von Alkoholen: a) Y. Zhao, J. Rodrigo, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Nature* **2006**, 443, 67-70; b) Y. Zhao, A. W. Mitra, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8623-8626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8471-8474; c) Y. Zhao, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 555-558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 547-550; d) A. Weickgenannt, M. Mewald, T. W. T. Muesmann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2269-2272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2223-2226.
- [7] a) *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications* (Hrsg. R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), Springer-Verlag, **2000**; b) A. Shimojima, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4191-4194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4057-4060; c) A. Shimojima, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14108-14116; d) J. Suzuki, A. Shimojima, Y. Fujimoto, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 973-980; e) C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8218-8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8074-8077; f) R. Wakabayashi, K. Kawahara, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5401-5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5273-5277; g) *Synthesis of Inorganic Materials* (Hrsg. U. Schubert, N. Hüsing), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [8] a) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, 6, 526-543; b) S. McN. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311-322; c) S. Gately, R. West, *Drug Dev. Res.* **2007**, 68, 156-163; d) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 388-405.
- [9] Übersichtsartikel zu Synthese und Anwendung siliciumstereogener Silane: a) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1171-1182; b) M.

- Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629-1643; c) L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777-1790.
- [10] Nur wenige Beispiele für difunktionalisierte siliciumstereogene Verbindungen sind bislang bekannt: a) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4740-4741; b) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7255-7261; c) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, G. L. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 35-49; d) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 7-17; e) A. Kawachi, H. Maeda, K. Mitsudo, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 4530-4533; f) K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408-409; g) J. W. A. Kinnaird, P. Y Ng, K. Kubota, X. Wang, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7920-7921; h) N. Oka, M. Nakamura, N. Soeda, T. Wada, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2171-2178; i) K. Igawa, D. Yoshihiro, N. Ichikawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12917-12920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12745-12748.
- [11] a) E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127-18140; b) Highlight: C. Moberg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10473-10475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10290-10292.
- [12] a) D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190-1191; b) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793-7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620-7624; c) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9496-9499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9335-9338; d) Highlight zu kinetischen Racematspaltungen durch dehydrierende Silylierung von Alkoholen: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 254-257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248-250.
- [13] a) L. H. Sommer, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7061-7067; b) A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77-84; c) A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3227-3232; d) V. Bagheri, M. P. Doyle, J. Taunton, E. E. Claxton, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6158-6160; e) M. P. Doyle, K. G. High, V. Bagheri, R. J. Pieters, P. J. Lewis, M. M. Pearson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6082-6086; f) M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688-1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661-1664; g) A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2293-2296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2235-2238; h) S. Rendler, M. Oestreich, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 502-503; i) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086-6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997-6000.
- [14] Beispiel der medizinischen Anwendung siliciumstereogener Silane: e) M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tastenoy, E. Mutschler, C. Strohmam, R. Tacke, G. Lambrecht, J. Christophe, *Eur. J. Pharmacol.* **1991**, *206*, 95-103.
- [15] a) C. Strohmam, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079-3081; b) C. Strohmam, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453-3463; c) C. Strohmam, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3196-3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3136-

- 3139; d) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901-11911; e) C. Unkelbach, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, B. Waerder, K. Wild, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2492-2494.
- [16] Übersichtsartikel zu wieder entfernbaren, dirigierenden Gruppen in der Synthese: G. Rousseau, B. Breit, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2498-2543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2450-2494.
- [17] a) O. Schmitz-DuMont, D. Merten, D. Eiding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 362-374; b) U. Wannagat, P. Geymayer, G. Schreiner, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 135; c) G. Schreiner, J. Pohl, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1909-1915; d) U. Wannagat, G. Schreiner, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 1372-1375; e) H. Ikeuchi, T. Yano, S. Ikai, H. Sato, J. Yamashita, *J. Mol. Catal.* **2003**, *193*, 207-215.
- [18] K. Kobayashi, T. Kato, M. Unno, S. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1393-1401.
- [19] a) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271-3276; b) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3276-3279; c) L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 868-875; d) L. H. Sommer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5802-5806.
- [20] A. Nakazaki, J. Usuki, K. Tomooka, *Synlett* **2008**, 2064-2068.
- [21] K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132-16133.
- [22] a) B. Feibush, C. L. Woolley, V. Mani, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1130-1133; b) A. Mori, F. Toriyama, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1999**, 549-550; c) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343-4346.
- [23] K. Yamamoto, Y. Kawanami, M. Miyazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 436-437.
- [24] R. Tacke, H. Linoh, L. Ernst, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, G. Lambrecht, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1229-1237.
- [25] a) L. H. Sommer, L. A. Ulland, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3469-3471; b) W. Adam, R. Mello, R. Curci, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 916-917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 890-891; c) M. Cavicchioli, V. Montanari, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6329-6330; d) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2097-2103.
- [26] a) R. E. Ireland, M. D. Varney, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3668-3670; b) R. L. Danheiser, D. M. Fink, K. Okano, Y.-M. Tsai, S. W. Szczepanski, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5393-5396.
- [27] A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3214-3222.
- [28] a) A. G. Brook, C. M. Warner, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 815-819; b) A. G. Brook, J. D. Pascoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6224-6227; c) Y. Wang, M. Dolg, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12751-12756.

- [29] R. J. Lindermann, A. Ghannam, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2392-2398.
- [30] a) R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong, Chi Man, *Organometallics* **1988**, *7*, 237-238; b) F. Carré, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Réyé, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 474-476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 489-491; c) C. Brellère, R. J. P. Corriu, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1834-1836; d) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17-31; e) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371-1448; f) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927-950.
- [31] a) L. H. Sommer, J. D. Citron, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5684-5685; b) L. H. Sommer, J. D. Citron, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5797-5801; c) L. H. Sommer, J. D. Citron, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4729-4733; d) D. Terunuma, K. Murakami, M. Kokubo, K. Senda, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 789-794; e) D. Terunuma, K. Senda, M. Sanazawa, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 924-927; f) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079-14084.
- [32] a) K. Rühlmann, K.-D. Kaufmann, U. Mann, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 107-108; b) K.-D. Kaufmann, U. Mann, K. Rühlmann, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 188.
- [33] K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 740-743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728-731.
- [34] a) H. Sakurai, M. Murakami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 519-520; b) L. H. Sommer, L. A. Ulland, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3878-3881.
- [35] a) C. Strohmman, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766-767; b) C. Strohmman, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029-1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1011-1014; c) C. Strohmman, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864-4866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780-4782; d) C. Däschlein, S. O. Bauer, C. Strohmman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1454-1465.
- [36] a) R. Shintani, K. Moriya, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16440-16443; b) R. Shintani, K. Moriya, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2902-2905; c) R. Shintani, H. Otomo, K. Ota, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7305-7308; d) R. Shintani, E. E. Maciver, F. Tamakuni, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16955-16958; e) Highlight zu übergangsmetallkatalysierten Desymmetrisierungen: L.-W. Xu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13106-13108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12932-12934.
- [37] Y. Tanaka, H. Yamashita, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1997**, *16*, 3246-3248.
- [38] a) H. Sakurai, T. Imai, *Chem. Lett.* **1975**, 891-894; b) Y. Takeyama, K. Nozaki, K. Matsumoto, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1461-1466.
- [39] L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7051-7061.
- [40] A. G. Brook, K. H. Pannell, D. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4374-4377.
- [41] a) M. Murakami, K. Sakita, K. Igawa, K. Tomooka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4023-4026; b) K. Igawa, K. Sakita, M. Murakami, K. Tomooka, *Synthesis* **2008**, 1641-1645.
- [42] Y. Yasutomi, H. Suematsu, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4510-4511.

- [43] a) D. H. Appella, Y. Moritani, R. Shintani, E. M. Ferreira, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9473-9474; b) Y. Moritani, D. H. Appella, V. Jurkauskas, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6797-6798.
- [44] C. Lorenz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1267-1269.
- [45] a) M. J. Zacuto, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8587-8588; b) S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2999-3001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2915-2917; c) M. J. Zacuto, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7890-7891.
- [46] a) S. E. Denmark, R. T. Jacobs, G. Dai-Ho, S. Wilson, *Organometallics* **1990**, *9*, 3015-3019; b) A. G. Myers, S. E. Kephart, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7922-7923; c) S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 988-990; d) S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, M. E. Schnute, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7026-7043; e) K. Matsumoto, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7152-7155; f) D. G. J. Young, M. R. Hale, A. H. Hoveyda, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 827-830; g) K. Omoto, Y. Sawada, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1750-1755.
- [47] a) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088-3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922-2959; b) T. Satyanarayana, S. Abraham, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 464-503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 456-494.
- [48] A. M. LaPointe, F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 906-917.
- [49] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21.
- [50] A. Magistrato, T. K. Woo, A. Togni, U. Rothlisberger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3218-3227.
- [51] a) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376-2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282-2316; b) A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740-763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 716-738.
- [52] P. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4709-4715.
- [53] a) T. Ruhland, R. Dress, R. W. Hoffman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1487-1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1467-1468; b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489-1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1469-1470.
- [54] a) J.-M. Lehn, G. Wipff, *Helv. Chim. Acta.* **1977**, *60*, 1239-1246; b) P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467-6475.
- [55] D. J. Cram, L. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2950-2952.
- [56] a) G. Fraenkel, J. A. Cabral, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1551-1557; b) G. Fraenkel, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336-10344; c) G. Fraenkel, J. H. Duncan, K. Martin, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10538-10544.
- [57] a) T. H. Chan, P. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8737-8738; b) S. Lamothe, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1847-1850; c) T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6107-6111.
- [58] J. O. Bauer, C. Strohmman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212-7214.

- [59] R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10896-10899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10708-10711.
- [60] a) *Green's Protective Groups in Organic Synthesis* (Hrsg. P. G. M. Wuts, T. E. Greene), John Wiley & Sons, Hoboken, **2006**; b) Ein aktuelles Beispiel der Verwendung von Aminofunktionen als Schutzgruppen in der Siliciumchemie: F. Hoffmann, J. Wagler, G. Roewer, *Organometallics* **2013**, *32*, 4531-4542.
- [61] a) W. Hertl, M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2181-2185; b) R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3532-3544; c) D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3896-3902; d) C. Zapilko, M. Widenmeyer, I. Nagl, F. Estler, R. Anwander, G. Raudaschl-Sieber, O. Groeger, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16266-16276; e) S. Marx, D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 768-776; f) T. Deschner, Y. Liang, R. Anwander, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22603-22609; g) S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6438-6474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322-6356.
- [62] R. Berger, K. Duff, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5686-5687.
- [63] Beispiele für den Einsatz cyclischer Aminoalkoxysilane als chirale Lewis-Säuren: a) S. Shirakawa, P. J. Lombardi, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9974-9975; b) G. T. Notte, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6676-6677; c) S. Corey Valdez, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14638-14639; d) U. K. Tambar, S. K. Lee, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10248-10250; Ein aktuelles Beispiel für den Einsatz von Aminoalkoxysilanen in der stereoselektiven α -Funktionalisierung von Ketonen: e) P. Mizar, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6103-6107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5993-5997.
- [64] a) R. Fessenden, J. Searing Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 361-388; b) W. J. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 73-76; c) W. Uhlig and C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 31-35; d) W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 70-78.
- [65] a) W. Noll, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 123-130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 73-80; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 206-216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 201-211; c) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205-2236.
- [66] a) W. Fink, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 803-819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 760-776; b) U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 218-220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 209-211; c) K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 459-461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 425-427; d) N. W. Mitzel, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 841-844; e) G. Huber, N. W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1159-1166; f) N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, D. W. H. Rankin, B. A. Smart, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4360-4368; g) M. Veith, R. Elsässer, R.-P. Krüger, *Organometallics* **1999**, *18*, 656-661; h) E. Gellermann, U.

- Klingebiel, M. Noltemeyer, S. Schmatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 378-382; i) J. Wagler, E. Brendler, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 634-637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 624-627.
- [67] V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 5408-5414.
- [68] a) A. Bauer, T. Kammel, B. Pachaly, O. Schäfer, W. Schindler, V. Stanjek, J. Weis, *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 527-535; b) W. Schindler, *Adhaesion* **2004**, *48*, 28-32; c) N. W. Mitzel, K. Vojinovic, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705-13713; d) N. W. Mitzel, K. Vojinovic, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5114-5125; e) S. Altmann, J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 1081-1092.
- [69] Gaussian 03 (Revision E.01): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [70] a) B. Becker, R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, C33-C35; b) J.-L. Bréfort, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organometallics* **1990**, *9*, 2080-2085; c) R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 2297-2303; d) K. C. Kumara Swamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2341-2348.
- [71] a) J. P. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4270-4274; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167-209; c) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227-234; d) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565-1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501-1523; e) C. Strohmann, T. Seibel, D. Schilbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9876-9877; f) L. M. Pratt, S. Merry, S. C. Nguyen, P. Quan, B. T. Thanh, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10821-10828.
- [72] M. R. Stober, K. W. Michael, J. L. Speier, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2740-2744.

- [73] E. Keller, SCHAKAL99, *A Computerprogram for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, **1999**.
- [74] a) F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815-5824; b) F. Weinhold, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5762-5767.
- [75] a) H. Oberhammer, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7241-7244; b) R. J. Gillespie, S. A. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3031-3039; c) S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384-4393.
- [76] P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1647-1660.
- [77] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 738-742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720-724.
- [78] K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6491-6492.
- [79] P. Knochel, D. Haas, *Synfacts* **2014**, *10*, 407.
- [80] Übersichtsartikel zu Struktur und Reaktivität von Organolithiumverbindungen: a) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256-2276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206-2225; b) T. Stey, D. Stalke, *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons, Chichester, **2004**, S. 47-120; c) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320-3334; d) E. Carl, D. Stalke, *Lithium Compounds in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Luisi, V. Capriati), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 3-31.
- [81] Aktuelle Beispiele zu katalytischen asymmetrischen Deprotonierungen: a) M. J. McGrath, P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16378-16379; b) C. Genet, S. J. Canipa, P. O'Brien, S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9336-9337; c) Highlight: P. O'Brien, J. L. Bilke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2774-2776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2734-2736; d) P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019-10023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836-9840.
- [82] a) C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeltdt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669-4671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531-4533; b) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429-8432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281-8283; c) V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412-14413; d) V. H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1858-1861; e) M. Hülsmann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammeler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 46-50.
- [83] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8306-8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167-8171.
- [84] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491-1496.
- [85] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385-415.
- [86] a) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654-658; b) R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1986**, *5*, 1851-1857; c) T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619-621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580-582.

- [87] Aktuelle Beispiele zu Studien der benzyllischen Deprotonierung von Toluol: a) X. Wei, Q. Dong, H. Tong, J. Chao, D. Liu, M. Lappert, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4040-4042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3976-3978; b) T. Tatic, S. Hermann, M. John, A. Loquet, A. Lange, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6796-6799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6666-6669; c) C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmman, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 563-567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 553-556; siehe hierzu auch Lit. [80d].
- [88] Eine Übersicht zur α -Deprotonierung boranaktivierter tertiärer Amine: S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721-737.
- [89] a) M. Pülm, R. Tacke, *Organometallics* **1997**, *16*, 5664-5668; b) R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Pülm, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 795-805; c) D. Kost, I. Kalikhman, S. Krivonos, R. Bertermann, C. Burschka, R. E. Neugebauer, M. Pülm, R. Willeke, R. Tacke, *Organometallics* **2000**, *19*, 1083-1095; d) M. Cypryk, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 2165-2175; e) D. Kost, B. Gostevskii, N. Kocher, D. Stalke, I. Kalikhman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1053-1056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 1023-1026; f) I. H. Krouse, P. G. Wenthold, *Organometallics* **2004**, *23*, 2573-2582; g) E. P. A. Couzijn, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3522-3524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3440-3442; h) E. P. A. Couzijn, D. W. F. van den Engel, J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3741-3751.
- [90] a) T. A. D. Heyde, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 871-888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 823-839; b) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1248-1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194-1208.
- [91] a) S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937; b) S. C. Marinescu, R. R. Schrock, B. Li, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 58-59; c) E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943-953; d) Highlight: H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2119-2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2085-2089; e) R. R. Schrock: Persönliche Mitteilung, 63. Lindauer Nobelpreisträger-tagung, Juni/Juli 2013.
- [92] a) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933-938; b) R. S. Berry, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 447-454.
- [93] Ein umfassender Vergleich unterschiedlicher Rechenmethoden für Systeme mit Alkylolithiumspezies findet sich in: V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmman, A.-M. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2996-3004.
- [94] a) P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Molekel 4.3, Manno (Schweiz) **2000-2002**; b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *CHIMIA* **2000**, *54*, 766-769.

-
- [95] a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262-286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 272-295; b) M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3642-3677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3534-3565; c) R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, M. Penka, I. Richter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14493-14505; d) D. Troegel, C. Burschka, S. Riedel, M. Kaupp, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7131-7135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7001-7005.
- [96] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781-853.
- [97] H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 461-475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 460-473.
- [98] a) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Organic Syntheses* **1987**, 65, 173-178; b) D. Enders, M. Klatt, *Synthesis* **1996**, 1403-1418.
- [99] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 615-619; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1996**, 29, 465-468; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [100] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [101] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [102] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [103] Ortep-3 V 2.02 für Windows, L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.

LEBENS LAUF

Jonathan Orphéo Bauer



1984

Geboren in Augsburg

Wissenschaftliche Ausbildung

Seit 2010: Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten Strohmann, Technische Universität Dortmund

2008: Forschungsaufenthalt unter der Leitung von Prof. Dr. Alfons Baiker, ETH Zürich

2005 – 2010: Chemiestudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Abschluss: Dipl.-Chem. Univ.)

Seit 2011: Studium der Europäischen Moderne: Geschichte und Literatur (Master of Arts) an der FernUniversität in Hagen

2005: Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg

Auszeichnungen

2014: 5th European Young Chemist Award (EYCA 2014) (Silber-Medaille)

2013: Teilnahme an der 63. Lindauer Nobelpreisträgertagung

2012: Posterpreis der Technischen Universität Dortmund zum Tag der Chemie 2012

Seit 2011: Förderung im Rahmen des Programms „Doktoranden-Mentoring durch Nobelpreisträger“ der Ruhr-Universitäten

2010 – 2012: Chemiefonds-Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie (FCI)

2010: Matthias-Manger-Preis 2010 der Julius-Maximilians-Universität Würzburg für herausragende Leistungen im Chemiestudium

2007 – 2010: Stipendiat des Elitenetzwerks Bayern (Max Weber-Programm des Freistaates Bayern)

Wissenschaftliche Publikationen

- 1) *A Cyclization-Rearrangement Cascade for the Synthesis of Structurally Complex Chiral Gold(I)-Aminocarbene Complexes*: F. Kolundžić, A. Murali, P. Pérez-Galán, J. O. Bauer, C. Strohmann, K. Kumar, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8260-8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8122-8126.
- 2) *A Bioinspired Catalytic Oxygenase Cascade to Generate Complex Oxindoles*: Y. Wang, J. O. Bauer, C. Strohmann, K. Kumar, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7644-7648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7514-7518.
- 3) *From an α -Functionalized Silicon-Stereogenic N,O-Silane to a Monomeric and Tetracoordinate *t*BuLi Adduct with Lithium-Centered Chirality*: J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8306-8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8167-8171.
- 4) *Stereoselective Synthesis of Silicon-Stereogenic Aminomethoxysilanes: Easy Access to Highly Enantiomerically Enriched Siloxanes*: J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 738-742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 720-724.

- 5) *Indolosequiterpene Alkaloids from the Cameroonian Medicinal Plant Polyalthia Oliveri (Annonaceae)*: S. F. Kouam, A. W. Ngouonpe, M. Lamshöft, F. M. Talontsi, J. O. Bauer, C. Strohmman, B. T. Ngadjui, H. Laatsch, M. Spiteller, *Phytochemistry* **2014**, *105*, 52-59.
- 6) *A Formal, One-Pot β -Chlorination of Primary Alcohols and Its Utilization in the Transformation of Terpene Feedstock and the Synthesis of a C_2 -Symmetrical Terminal Bis-Epoxyde*: J. Swatschek, L. Grothues, J. O. Bauer, C. Strohmman, M. Christmann, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 976-983.
- 7) *Cluster-Containing Coordination Polymers Built Upon $(Cu_2I_2S_2)_m$ Units ($m = 2, 3$) and $ArSCH_2C\equiv CCH_2SAr$ Ligands: Is the Cluster Size Dependent Upon Steric Hindrance or Ligand Rigidity?*: S. M. Aly, A. Pam, A. Khatyr, M. Knorr, Y. Rousselin, M. M. Kubicki, J. O. Bauer, C. Strohmman, P. D. Harvey, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2014**, *24*, 190-200.
- 8) *Catalytic Enantioselective Synthesis of Functionalized Tropanes Reveals Novel Inhibitors of Hedgehog Signaling*: R. Narayan, J. O. Bauer, C. Strohmman, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13130-13134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12892-12896.
- 9) *Discovery of Inhibitors of the Wnt and Hedgehog Signaling Pathways through the Catalytic Enantioselective Synthesis of an Iridoid-Inspired Compound Collection*: H. Takayama, Z.-J. Jia, L. Kremer, J. O. Bauer, C. Strohmman, S. Ziegler, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12630-12634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12404-12408.
- 10) *Antibacterial and Antiplasmodial Constituents of Beilschmiedia Cryptocaryoides*: F. M. Talontsi, M. Lamshöft, J. O. Bauer, A. A. Razakarivony, B. Andriamihaja, C. Strohmman, M. Spiteller, *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 97-102.
- 11) *Reinvestigation of the Pd-Catalyzed Bis(silylation) of Alkynes with 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(phenylthiomethyl)disilane: Unexpected Formation of the Eight-Membered Siloxane-Chelate Complex $cis-[PdCl_2[(PhSCH_2SiMe_2)_2O]]$* : H. W. Peindy N'dongo, S. Clément, S. Richeter, F. Guyon, M. Knorr, P. le Gendre, J. O. Bauer, C. Strohmman, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *724*, 262-270.
- 12) *Organocatalytic, Oxidative, Intermolecular Amination and Hydrazination of Simple Arenes at Ambient Temperature*: R. Samanta, J. O. Bauer, C. Strohmman, A. P. Antonchick, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5518-5521.
- 13) *Highly Enantioselective Catalytic [6+3] Cycloadditions of Azomethine Ylides*: M. Potowski, J. O. Bauer, C. Strohmman, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9650-9654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9512-9516.
- 14) *One-Step Conversion of Methoxysilanes to Aminosilanes: A Convenient Synthetic Strategy to N,O-Functionalised Organosilanes*: J. O. Bauer, C. Strohmman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212-7214.
- 15) *Silyl-Modified Analogues of 2-Tritylpyrrolidine: Synthesis and Applications in Asymmetric Organocatalysis*: J. O. Bauer, J. Stiller, E. Marqués-López, K. Strohfeldt, M. Christmann, C. Strohmman, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12553-12558.
- 16) *tert-Butoxytriphenylsilane*: J. O. Bauer, C. Strohmman, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, *66*, o461-o462.
- 17) *From the Selective Cleavage of the Si–O–Si Bond in Disiloxanes to Zwitterionic, Water-Stable Zinc Silanolates*: C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmman, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8218-8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8074-8077.

Sonstige Veröffentlichungen

Eine ganz besondere Begegnung – Ein Bericht über das akademische Dinner des Elitenetzwerks Bayern zusammen mit Prof. Dr. Theodor W. Hänsch am 02. Juli 2013: J. O. Bauer, Homepage des Elitenetzwerks Bayern, **2013**: <https://www.elitenetzwerk.bayern.de/elitenetzwerk-home/aktuelles/meldungen/2013/august-20130/lindau-dinner/>

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

- 1) 5th EuCheMS Chemistry Congress (Preisvortrag der EYCA-Finalisten), Istanbul (Türkei), **2014**.

- 2) 5th EuCheMS Chemistry Congress, Istanbul (Türkei), **2014**.
- 3) 41st Internatinal Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Singapur, **2014**.
- 4) 2nd EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-2), Jerusalem (Israel), **2013**.
- 5) 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), Tsukuba (Japan), **2012**.
- 6) 3rd Joung Chemistry Symposium Ruhr, Dortmund (Deutschland), **2012**.
- 7) 14th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Admont (Österreich), **2012**.
- 8) 6th European Silicon Days Conference, Lyon (Frankreich), **2012**.
- 9) 8. Koordinationschemie-Treffen, Dortmund (Deutschland), **2012**.
- 10) 16th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVI), Hamilton (Kanada), **2011**.

Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Konferenzen

- 1) J. O. Bauer, C. Strohmann, 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 17), Fort Collins (USA), **2013**.
- 2) M. Potowski, J. O. Bauer, C. Strohmann, A. P. Antonchick, H. Waldmann, 3rd Joung Chemistry Symposium Ruhr, Dortmund (Deutschland), **2012**.
- 3) R. Samanta, J. Lategahn, K. Kulikov, J. O. Bauer, C. Strohmann, A. P. Antonchick, 3rd Joung Chemistry Symposium Ruhr, Dortmund (Deutschland), **2012**.
- 4) J. O. Bauer, C. Strohmann, 8th International Conference on Inorganic Chemistry (AGICHEM), Heidelberg (Deutschland), **2011**.
- 5) J. O. Bauer, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011, Bremen (Deutschland), **2011**.
- 6) J. O. Bauer, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011, Bremen (Deutschland), **2011**.
- 7) S. Weber, J. O. Bauer, C. Strohmann, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011, Bremen (Deutschland), **2011**.
- 8) J. O. Bauer, C. Strohmann, 16th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVI), Hamilton (Kanada), **2011**.
- 9) J. O. Bauer, C. Däschlein, C. Strohmann, Frontiers in Silicon Chemistry 2011 – 1st Munich Forum on Functional Materials, München (Deutschland), **2011**.
- 10) J. O. Bauer, C. Strohmann, 13. Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Erlangen (Deutschland), **2011**.
- 11) P. Gollas, J. O. Bauer, C. Strohmann, 13. Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Erlangen (Deutschland), **2011**.
- 12) E. Marqués-López, J. O. Bauer, J. Stiller, K. Strohfeldt, M. Christmann, C. Strohmann, International Research Training Group Münster-Nagoya (IRTG), Münster (Deutschland), **2010**.
- 13) J. O. Bauer, C. Däschlein, C. Strohmann, 43rd Silicon Symposium, St. Louis (USA), **2010**.
- 14) J. O. Bauer, C. Däschlein, C. Strohmann, 12. Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Göttingen (Deutschland), **2010**.